

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA AMBIENTAL**

SUELEN CRISTINA VANZETTO

**ESTUDOS DE VIABILIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT POR REATOR BIOLÓGICO COM
LEITO MÓVEL (MBBR)**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2012

SUELEN CRISTINA VANZETTO

**ESTUDOS DE VIABILIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE
INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT POR REATOR BIOLÓGICO COM
LEITO MÓVEL (MBBR)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Claudia Regina Xavier

CURITIBA

2012

TERMO DE APROVAÇÃO

SUELEN CRISTINA VANZETTO

ESTUDOS DE VIABILIDADE DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT POR REATOR COM LEITO MÓVEL (MBBR)

Dissertação aprovada como requisito para a obtenção do grau de mestre no programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dra. Claudia Regina Xavier
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Membro:

Prof. Dr. Carlos Magno Vidal
Universidade Estadual do Centro Oeste
UNICENTRO

Membro:

Prof. Dr. Marcelo Real Prado
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Curitiba, 03 de fevereiro de 2012

"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa"

Aos meus pais, exemplos de força e dedicação, bases da minha educação, que semearam e cuidaram com atenção e carinho meu crescimento pessoal e profissional.

Aos mestres que souberam ensinar e guiar a direção correta para que esse crescimento seja possível e que continue indeterminadamente. Àqueles que nos inspiram e fazem sempre querer continuar e melhorar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ildo Agostinho Vanzetto e Suzimar M. P. Vanzetto e ao meu irmão Guilherme Victor Vanzetto, por sempre terem me incentivado aos estudos, pelo amor e compreensão nos momentos difíceis. Por estarem sempre presentes, mesmo quando ausentes.

À minha orientadora Profa. Dra. Claudia Regina Xavier, agradeço pela oportunidade, orientação, compreensão, amizade, confiança e todos os ensinamentos transmitidos ao longo da pesquisa, por estimular o meu interesse pelo conhecimento e pela vida acadêmica.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa (GTEF), pela amizade, ajuda e incentivo ao longo da pesquisa.

Aos colegas de Mestrado pela amizade e incentivo.

Ao corpo docente do curso de Pós- Graduação do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelos ensinamentos, incentivo e auxílio.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

À Companhia de Papel e Celulose do Paraná (COCELPA), pela oportunidade de desenvolvermos a pesquisa em conjunto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Mestrado.

O meu agradecimento a todas as pessoas que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando-me intelectual e emocionalmente.

Aos Guias Espirituais.

RESUMO

VANZETTO, S.C. Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por reator com leito móvel (MBBR). 2012. 53f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2012.

As indústrias de celulose são caracterizadas pelo alto consumo de água em seus processos produtivos, gerando conseqüentemente grandes volumes de efluentes líquidos que apresentam na maior parte de sua composição compostos lignínicos, matéria orgânica, cor e toxicidade. O efluente de celulose, quando não tratado ou tratado de forma indevida, pode comprometer a qualidade da água dos corpos receptores, por conter substâncias tóxicas à comunidade aquática. O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de tratamento de efluente de celulose e papel por reator MBBR, através da remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), compostos fenólicos, cor, compostos lignínicos e aromáticos. Para isso um reator MBBR em escala de bancada foi operado por 180 dias com diferentes velocidades de carga orgânica 0,2; 0,4; 1,2; 4,0; 9,0 kgDQO/L.d. Neste foi quantificada também a biomassa aderida e em suspensão na massa líquida. O efluente analisado apresentou 48 e 94% de remoção de DQO e DBO₅ respectivamente, também houve remoção de compostos fenólicos e cor de 24 e 12% para VCO de 0,4 kgDQO/L.d, para mesma VCO a remoção de compostos lignínicos e aromáticos foi de 16 e 8,5 % respectivamente.

Palavras – chave: tratamento de efluente, papel e celulose, reator MBBR.

ABSTRACT

VANZETTO, S.C. Feasibility studies for treatment of kraft pulp industry wastewater by moving bed reactor (MBBR). 2012. 53f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2012.

The pulp mills are characterized by high water consumption their production processes, thereby generating large volumes of effluents that present in most of composition lignínicos compounds, organic matter, color and toxicity. The wastewater from pulp, if left untreated or treated improperly, can compromise the water quality of receiving waters, which contain substances toxic to the aquatic community. The objective of this study was to evaluate the efficiency of wastewater treatment of pulp and paper by MBBR reactor, through the removal of organic matter (COD and BOD₅), phenolic compounds, color, and aromatic compounds lignínicos. To this reactor MBBR bench scale was operated for 180 days with different speeds organic load 0.2, 0.4, 1.2, 4.0, 9.0 kgCOD / Ld This was also quantified and attached biomass in suspension in the liquid mass. The wastewater analysis showed 48 and 94% removal of COD and BOD₅ respectively, were also removing phenolic compounds and color of 24 and 12% for 0.4 kgDQO VCO / Ld VCO same for removal of aromatic compounds and was lignínicos 16 and 8.5% respectively.

Keywords : wastewater treatment, pulp and paper, MBBR reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da Produção Brasileira de: (a) Papel e (b) Celulose	16
Figura 2: Diagrama de blocos do processo industrial para obtenção da celulose Kraft.	18
Figura 3: Esquema operacional do MBBR (A) aeróbio e (B) anóxico/anaeróbio, respectivamente	22
Figura 4: Fotos de meios suportes (<i>biomedias</i>)	24
Figura 5: Suportes com biofilme aderido.....	25
Figura 6: Desenho esquemático da unidade escala industrial.....	27
Figura 7: Desenho esquemático reator MBBR	28
Figura 8: Foto da unidade experimental.....	29
Figura 9: Parâmetros de controle do reator leito móvel: a) (□) TDH, (■) VCO;	35
Figura 10: Parâmetros de eficiência do reator de leito móvel: a) (■) VCO, (○) remoção de DQO; b) (■) VCO, (□) remoção de DBO ₅	36
Figura 11: Eficiência do reator MBBR na remoção de compostos específicos: a) (◇) remoção de Comp. Fenólicos (■) remoção de Cor; b) (▲) remoção Comp. Lignínicos, (○) remoção Comp. Aromáticos.	38
Figura 12: Eficiência do reator MBBR na remoção de compostos específicos: (□) remoção Compostos Lignosulfônicos, (◆) razão UV 254/280.....	39
Figura 13: Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), na biomassa em suspensão.....	41
Figura 14: Condição de sedimentabilidade do lodo.....	42
Figura 15: Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), aderidos ao meio suporte.....	42
Figura 16: Microrganismos, em suspensão e aderidos ao meio suporte (PIEADADE, 2010)	43
Figura 17: Obtenção da constante cinética de biodegradação do substrato	44
Figura 18: Remoção média de a) DQO e b) DBO ₅ para diferentes VCO.....	45
Figura 19: Remoção média de a) Cor e b) Comp. Fenólicos para diferentes VCO.	46
Figura 20: Remoção média para a) Comp. Lignínicos, b) Comp. Aromáticos e c) Comp. Lignosulfônicos.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações geométricas dos principais meios suporte empregados no processo MBBR	23
Tabela 2: Aplicações do MBBR.....	26
Tabela 3: Frequência analítica	30
Tabela 4: Estratégia de Operação do reator MBBR	30
Tabela 5: Relação Alimento/Microrganismo	40

LISTA DE ABREVIATURAS

- A/M - Relação alimento microorganismo
- APHA - American Public Health Association
- BRACELPA - Companhia Brasileira de Celulose e Papel
- C:N:P - Relação carbono:nitrogênio:fósforo
- CF - Compostos fenólicos totais
- COS - Carga orgânica superficial
- COV - Carga orgânica volumétrica
- DBO₅ - Demanda bioquímica de oxigênio medida após cinco dias
- DBO₅/DQO - Relação entre a demanda bioquímica de oxigênio e a demanda química de oxigênio
- DQO - Demanda química de oxigênio
- ICK - Indústria celulose kraft
- IVL - Índice volumétrico de lodo
- MBBR - Reator Biológico com leito móvel
- OD - Oxigênio dissolvido
- pH - Potencial hidrogeniônico
- SINPACEL - Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná
- SS - Sólidos suspensos
- SST - Sólidos suspensos totais
- SSV - Sólidos suspensos voláteis
- TDH - Tempo detenção hidráulico
- UV₂₅₄ - Comprimento de onda no ultravioleta – 254 nm – medida de compostos aromáticos
- UV₂₈₀ - Comprimento de onda no ultravioleta – 280 nm – medida de compostos lignínicos
- VIS₃₄₆ - Comprimento de Onda no Ultravioleta – 346 nm – medida de compostos lignosulfônicos
- VIS₄₇₀ - Comprimento de onda no ultravioleta – 470 nm – medida de compostos fenólicos
- VCO - Velocidade de carga orgânica
- VIS₄₄₀ - Comprimento de onda visível – 440 nm – medida de cor
- VS/VR - Volume ocupado pelos suportes e o Volume total do reator

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 JUSTIFICATIVA.....	13
3 OBJETIVOS.....	14
3.1 OBJETIVO GERAL	14
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
4 REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	14
4.1 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL.....	15
4.2 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA COMO MATÉRIA PRIMA E PROCESSO INDUSTRIAL PARA OBTENÇÃO DA CELULOSE KRAFT	16
4.2.1 Origem da matéria prima	16
4.2.2 Característica da madeira	16
4.2.3 Obtenção da celulose Kraft.....	17
4.3 EFLUENTE GERADO NA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT	18
4.3.1 Características do efluente de celulose kraft.....	18
4.3.2 Principais processos empregados para o tratamento do efluente de celulose	19
4.4 REATOR BIOLÓGICO DE LEITO MOVEL (MBBR)	21
4.4.1 Suportes utilizados nos sistemas MBBR	23
4.4.2 Formação de biofilme nas biomedias.....	25
4.4.3 Aplicações do MBBR	26
5 MATERIAS E MÉTODOS	27
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	27
5.2 DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL REATOR BIOLÓGICO LEITO MÓVEL	28
5.3 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO E FREQUÊNCIA ANALÍTICA.....	30
5.4 REGIMES OPERACIONAIS EMPREGADOS NO REATOR.....	30
5.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	31
5.6 CINÉTICA DE BIODEGRADAÇÃO DO PROCESSO	32

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO EFLUENTE DE CELULOSE KRAFT.....	34
6.2 REATOR BIOLÓGICO COM LEITO MÓVEL (MBBR)	35
6.2.1 Parâmetros de Controle	35
6.2.2 Parâmetros de Eficiência	36
6.2.3 Características da Biomassa	40
6.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	43
6.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	44
7 CONCLUSÃO	48
8 REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de celulose kraft representa importante base para a economia brasileira devido à grande disponibilidade de recursos florestais. Com a crescente produção, faz-se necessária a utilização de volumes consideráveis de água para a lavagem das fibras gerando, conseqüentemente, quantidades significativas de efluentes líquidos (SIMPLICIO, *et al*, 2007).

Esses efluentes apresentam altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), cor e toxicidade. A cor e a toxicidade resultam da presença de compostos lignínicos e seus derivados fenólicos de alto peso molecular. Quando não tratado ou tratado de forma indevida, o efluente pode comprometer a qualidade da água dos corpos receptores, por conter substâncias tóxicas à comunidade aquática (ORREGO *et al*, 2010).

As tecnologias de tratamento empregadas visam à remoção da matéria orgânica, da cor e da toxicidade presentes no efluente. Sistemas de tratamento aeróbico são eficazes na redução da matéria orgânica (DQO e DBO₅), no entanto, apresentam baixa eficiência na remoção da cor (XAVIER *et al*, 2011)

Os sistemas aeróbios evoluíram com o desenvolvimento dos sistemas de lodos ativados e filtros biológicos e um número muito grande de inovações vêm sendo propostas ao longo dos anos a fim de aperfeiçoar estes processos, reduzindo gastos com energia e consumo de oxigênio.

Uma das maiores contribuições para essa evolução foi o desenvolvimento de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes, aqui denominado Reator Biológico com Leito Móvel, usualmente conhecido como MBBR, sigla que expressa o termo inglês: *Moving Bed Biofilm Reactor* (MINEGATTI, 2008).

O desenvolvimento do processo MBBR esteve diretamente relacionado à idéia central de congregar, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e as melhores características do processo com biofilmes, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al*, 2006).

O processo, por ser de desenvolvimento ainda recente, requer a condução de estudos de investigação que permitam a melhor compreensão da relação entre meio suporte, velocidade de carga orgânica e biomassa em suspensão e aderida.

2 JUSTIFICATIVA

As indústrias de celulose e papel são caracterizadas pelo alto consumo de água em seus processos, gerando grandes volumes de efluentes líquidos. O efluente de indústria de celulose kraft contém altas concentrações de matéria orgânica, cor, toxicidade e compostos fenólicos de alto peso molecular, recalcitrantes ao tratamento biológico, o que acarreta impactos ambientais significativos, como: eutrofização, efeitos tóxicos sobre peixes, redução do fitoplâncton, dentre outros. Tais fatores justificam o estudo do desempenho de um reator com leito móvel (MBBR), no tratamento de efluente de celulose kraft com diferentes velocidades de carga orgânica, sobretudo devido há potencialidade de tratar matéria orgânica de degradação lenta com mais eficiência e por ser um sistema de tratamento mais compacto.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de tratamento de efluente de celulose kraft por reator MBBR, com diferentes velocidades de carga orgânica, através da remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), compostos fenólicos, cor, compostos lignínicos e aromáticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o efluente quanto a: DQO e DBO₅; turbidez; cor; sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis; compostos fenólicos totais, compostos aromáticos, compostos lignínicos e lignosulfônicos;
- Construir um reator MBBR em escala de bancada para realização do tratamento biológico;
- Avaliar parâmetros de eficiência do reator MBBR, como remoção de: DBO₅ e DQO, cor, compostos fenólicos totais, compostos lignínicos, compostos aromáticos e lignosulfônicos;
- Definir parâmetros ótimos de controle: velocidade de carga orgânica, tempo de detenção hidráulico, nutrientes, temperatura, índice volumétrico de lodo (IVL), pH, sólidos suspensos e sólidos suspensos voláteis;
- Observar a formação de biofilme e caracterizar a população microbiana do mesmo nas *biomedias* e na biomassa em suspensão;
- Determinar as constantes cinéticas de degradação da matéria orgânica no MBBR.

4 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

4.1 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL

As indústrias de celulose e papel representam importante base para a economia brasileira, devido principalmente à grande disponibilidade de recursos florestais no país. A produção brasileira de celulose em 2010 cresceu 5,6% em relação a 2009 com um total de 14 milhões de toneladas, enquanto a produção de papel registrou um crescimento de 3,7%, com 9,8 milhões de toneladas, segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel. As empresas planejam investir, até 2020, US\$ 20 bilhões em projetos para aumentar a produção de papel e celulose. Nesta perspectiva estima-se que a área de florestas plantadas passará dos atuais 2,2 milhões de hectares para 3,2 milhões de hectares. A construção de novas unidades e a modernização de fábricas permitirão elevar a produção anual de celulose em 57% e a de papel em 34% (BRACELPA, 2010a).

As possibilidades para o setor são muito otimistas para os próximos anos e são baseadas em premissas de um aumento no consumo de papel e um maior dinamismo econômico nos mercados emergentes - China, Índia, Rússia, Europa Oriental e América Latina. Estima-se que a demanda de celulose de fibra curta do mundo inteiro irá aumentar, em média 3% ao ano até 2025, enquanto a demanda por todos os outros tipos de papel, fardo de papel para embalagens e para fins sanitários, 1,5% nos próximos 15 anos. O Brasil, pela qualidade de seus produtos e os aspectos de sustentabilidade, vai se tornar um membro cada vez mais importante neste mercado altamente competitivo (BRACELPA, 2010b).

Em 2008, a produção paranaense de papel alcançou o segundo lugar no Brasil, com participação de 20,8% na produção nacional. Por sua vez, a produção de celulose atingiu 9,3% no total nacional (SINPACEL, 2010).

Na Figura 1 está representada a evolução da produção brasileira de celulose e papel (em toneladas) que ocorreu de 1999 a 2009.

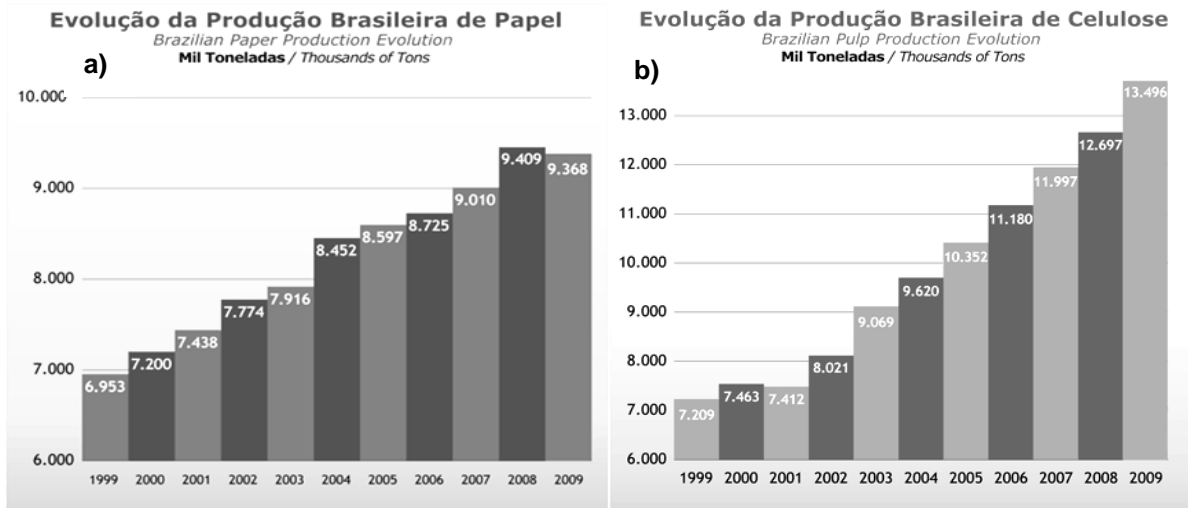


Figura 1: Evolução da Produção Brasileira de: (a) Papel e (b) Celulose (BRACELPA, 2010a).

4.2 CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA COMO MATÉRIA PRIMA E PROCESSO INDUSTRIAL PARA OBTENÇÃO DA CELULOSE KRAFT

4.2.1 Origem da matéria prima

No Brasil, a madeira utilizada como matéria-prima para a produção de celulose é obtida a partir de florestas plantadas e manejadas dentro das mais avançadas técnicas silviculturais. Essas plantações, destinadas para fins industriais, ocupam áreas anteriormente degradadas pela agricultura e pecuária intensiva. A base florestal do setor é formada predominantemente por eucalipto (75%) e pínus (24%) (BRACELPA, 2007).

O eucalipto (inserido na categoria das folhosas), principal matéria-prima para a produção de celulose de fibra curta (0,8 a 1,2 mm), apresenta-se em sua maior parte na região Sudeste e no Estado da Bahia. Já o pínus (inserido na categoria das coníferas), utilizado como insumo para a produção de celulose de fibra longa (3 a 5 mm), tem aproximadamente 80% de seu plantio nas regiões Sul e Sudeste do país, locais com clima mais favorável ao seu desenvolvimento (JUVENAL e MATTOS, 2002; PIOTTO, 2003). Dentre as espécies de eucalipto mais plantadas estão: *E. híbridos*, *E. grandis* e *E. saligna*; e dentre as de pínus: *P. taeda*, *P. caribaea* e *P. elliotti* (BRACELPA, 2007).

4.2.2 Característica da madeira

A madeira é composta, em geral, por celulose (40%), hemicelulose (entre 20 e 30%) e lignina (entre 19 e 35%) (TUOMELA *et al*, 2000; DIEZ *et al*, 2002). Além destes componentes, outros compostos orgânicos (entre 2 e 5%) podem ser extraídos, tais como: terpenos, fenóis polares, ácidos graxos, ácidos resínicos e fitoesteróis, os chamados extrativos da madeira (XAVIER *et al*, 2011).

Esses componentes presentes na madeira podem ser separados por processos mecânicos, químicos ou termo-mecânicos (AVSAR e DEMIRER, 2008). Dentre estes, muitas indústrias empregam o processo químico denominado kraft.

4.2.3 Obtenção da celulose Kraft

O processo kraft é o mais empregado em todo o mundo, sendo responsável por cerca de 80% da celulose produzida (PIOTTO, 2003).

Neste, a madeira, sob a forma de cavacos, é tratada em vasos de pressão (6,9 a $9,3 \times 10^5$ Pa), denominados digestores, com uma solução de sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH) a uma temperatura entre 170 e 175°C. Esse processo químico visa dissolver a lignina e os carboidratos presentes na madeira, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma pasta forte (Kraft significa forte em alemão), com rendimento entre 50 e 60% de celulose. Os compostos químicos empregados são posteriormente recuperados para sua reutilização (ACHOKA, 2002; PIOTTO, 2003; PAPELNET, 2007).

A celulose obtida através desse processo apresenta uma coloração marrom e pode passar por uma etapa de branqueamento para a remoção da lignina residual. Dentre os processos de branqueamento mais comumente utilizados estão: branqueamento com Cl_2 , processo livre de cloro elementar (ECF) e processo totalmente livre de cloro (TCF) (XAVIER, 2006; GONZÁLES e GARCÍA, 2009).

Na Figura 2 é apresentado o diagrama de blocos do processo de obtenção da celulose kraft, nele observa-se a geração de efluente.

MADEIRA

NaOH e Na_2S

Figura 2: Diagrama de blocos do processo industrial para obtenção da celulose Kraft. (Adaptado de SIMPLICIO, 2007).

4.3 EFLUENTE GERADO NA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT

4.3.1 Características do efluente de celulose kraft

As indústrias de celulose são caracterizadas pelo alto consumo de água em seus processos produtivos. Em média, são consumidos 60 m³ de água por tonelada de celulose produzida, e conseqüentemente, são gerados grandes volumes de efluentes líquidos (THOMPSON *et al*, 2001; NAVIA *et al*, 2006; DIEZ *et al*, 2007).

Em geral, o efluente apresenta altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), sólidos suspensos (SS), cor e toxicidade. A DBO₅ se origina de compostos facilmente biodegradáveis, tais como carboidratos e ácidos

orgânicos. A cor e a toxicidade resultam da presença de compostos lignínicos e seus derivados fenólicos de alto peso molecular. No caso de efluentes originados no processo de branqueamento, a toxicidade pode ser atribuída aos compostos fenólicos clorados (XAVIER, 2006; KREETACHAT *et al*, 2007; KHANSORTHONG e HUNSOM, 2009).

Muitos autores descrevem a presença de efeitos tóxicos sobre peixes, tais como: *stress* respiratório, efeitos mutagênicos e carcinogênicos, bioacumulação em tecidos de peixes, biomagnificação, e efeitos letais (POKHREL e VIRARAGHAVAN, 2004; HEWITT *et al*, 2006; ORREGO *et al*, 2009). Tem-se observado ainda, a redução da diversidade e abundância do fitoplâncton, e processos de eutrofização nos ambientes aquáticos (KARRASCH *et al*, 2006).

No Brasil, a resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) define os padrões para lançamento de efluentes em corpos receptores. De acordo com esta resolução, os efluentes não podem apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos em estudos feitos no próprio efluente, e, dependendo da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado, também não podem conferir toxicidade ao corpo receptor, devido a combinações e, ou alterações de substâncias contidas nestes efluentes.

Há uma recorrente exigência ambiental quanto aos aspectos que caracterizam a qualidade do efluente. De modo a controlar o lançamento dos mesmos nos corpos hídricos do Paraná, o CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CEMA) aprovou a Resolução 081/2010. Esta legislação dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes lançados em águas superficiais – doces, salinas e salobras – no estado do Paraná. Para o lançamento deverão ser analisados o Fator de Toxicidade (FT) dos efluentes e as características dos corpos hídricos receptores. Para efluentes de papel e celulose o FT é de 8, sendo que a partir do quarto ano de publicação da Resolução 081/2010 o limite de toxicidade será FT 4 e a partir do oitavo ano de publicação o limite do FT será de 2. Os fatores de toxicidades citados referem-se tanto para os testes crônicos como os agudos. Para efluentes de celulose Kraft deverão ser utilizados os organismos da Tabela 3 para os testes ecotoxicológicos realizados antes do despejo em corpos hídricos (Resolução 081/2010 aprovada pela CEMA,2010).

4.3.2 Principais processos empregados para o tratamento do efluente de celulose

Os tratamentos físico-químicos são eficazes na remoção dos compostos lignínicos de alto peso molecular, cor, toxicidade, sólidos suspensos e DQO. Entretanto, além de muitos deles serem onerosos, apresentam baixa eficiência na remoção de DBO₅ e moléculas de baixo peso molecular (SINGH e THAKUR, 2006).

Os processos de ozonização e ultrafiltração têm sido desenvolvidos frequentemente em combinação com a coagulação (WONG *et al.*, 2006). Adsorção, oxidação avançada, precipitação e filtração por membrana são considerados importantes métodos de pré e pós-tratamento para a redução de cor, toxicidade e compostos recalcitrantes presentes no efluente (BALCIOĞLU *et al.*, 2007; MALAVIYA e RATHORE, 2007). A combinação de tratamentos físico-químicos e biológicos também tem sido estudada (WU *et al.*, 2005).

O tratamento biológico de efluente de celulose inclui tecnologias anaeróbias e aeróbias. Os sistemas de tratamento anaeróbios apresentam algumas vantagens: são mais adequados ao tratamento de elevadas quantidades de matéria orgânica biodegradável; possuem baixo consumo de energia, por não precisar de aeração; geram menos lodo por quantidade de matéria transformada que os sistemas aeróbios. No entanto, a sensibilidade dos organismos anaeróbios, principalmente das bactérias metanogênicas, é limitante no emprego desta tecnologia (SIMPLICIO *et al.*, 2007).

As tecnologias aeróbicas mais comumente usadas são lodos ativados e as lagoas aeradas. Embora estes se apresentem eficazes na remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), são pouco eficientes na eliminação da cor presente no efluente (XAVIER *et al.*, 2011).

O tratamento aeróbico de efluente de celulose em sistemas de lagoas aeradas em escala laboratorial reduz a DQO e DBO₅ entre 40 – 80% respectivamente (CHAMORRO *et al.*, 2009).

Segundo XAVIER *et al.* (2011), para o tratamento de efluente de celulose kraft em sistemas de lodos ativados e lagoa aerada em escala laboratorial foram alcançados valores entre 60 – 99% de remoção de DQO e DBO₅ respectivamente, com valores de VCO de 0,2 a 0,6 kgDQO/L.d.

Os processos biológicos de tratamento de águas residuárias encontram-se atualmente bastante desenvolvidos, permitindo o tratamento de uma larga variedade de efluentes industriais e domésticos. Uma das maiores contribuições para essa evolução foi o desenvolvimento de processos que utilizam biofilmes suportados em materiais inertes, aqui

denominado Reator Biológico com Leito Móvel, usualmente conhecido como MBBR, sigla que expressa o termo inglês: *Moving Bed Biofilm Reactor* (MINEGATTI, 2008).

4.4 REATOR BIOLÓGICO DE LEITO MOVEL (MBBR)

O MBBR foi desenvolvido na Noruega no final dos anos 80 e início dos anos 90 (European Patent no. 0,575,314, US Patent no.5,458,779), e vem se tornando uma tecnologia promissora comercialmente, visto que existem mais de 400 plantas de tratamento de águas residuárias de grande escala presentes em 22 países, que empregam esta tecnologia (RUSTEN *et al*, 2006).

O desenvolvimento do processo MBBR esteve diretamente relacionado à idéia de congregar, em um único sistema, as melhores características do processo de lodo ativado e as melhores características do processo com biofilme, deixando de lado as características indesejáveis de cada processo (RUSTEN *et al*, 2006). Neste tipo de reator a biomassa cresce aderida aos suportes, que se movem livremente no volume do reator.

O processo MBBR mantém em suspensão no interior do reator biológico meios suportes plásticos com densidade menor que a da água, que sujeitos à agitação promovida pelo sistema de aeração ou pelo misturador, apresentam elevada mobilidade e, conseqüentemente, exposição e contato com a massa líquida em suspensão. Consiste, portanto, em um reator biológico híbrido, no qual organismos decompositores são mantidos tanto em suspensão na massa líquida, como também aderidos aos meios suporte. Conseqüentemente, em um mesmo volume de reator biológico é possível manter maior quantidade de biomassa e assim aportar maior quantidade de substrato para biodegradação, o que implica em maior velocidade de carga orgânica (VCO) e redução do tempo de detenção hidráulico (TDH) (MINEGATTI, 2008).

Com isso, tem-se a configuração de sistemas mais compactos e/ou mais robustos para o enfrentamento de picos de variação de cargas orgânica e hidráulica, além disso o processo pode ainda admitir a supressão da operação de recirculação do lodo (MINEGATTI, 2008).

Na literatura, vários autores têm relatado diversas vantagens referentes ao sistema MBBR (JAHREN *et al*, 2002; RUSTEN *et al*, 2006; SALVETTI *et al*, 2006, ØDEGAARD, 2006; CHEN *et al*, 2007; AYGUN *et al*, 2008):

- Todo o volume útil do reator é eficientemente utilizado para o crescimento do

consórcio microbiano;

- Alta área interfacial entre biofilme e os substratos;
- A biomassa aderida pode ser utilizada de uma forma mais especializada;
- Alta resistência a choques de carga;
- Flexibilidade de operação;
- A planta de tratamento requer menos espaço (um fator de custo importante);
- A eficiência do tratamento é pouco dependente das características de separação do lodo, pois a concentração de biomassa a ser separada é pelo menos 10 vezes menor do que a de sistemas convencionais;
- Reciclo de lodo não é necessário para manter a alta concentração de biomassa no reator (alta idade do lodo);
- Estabilidade operacional.

Entretanto, o reator MBBR apresenta desvantagens como os custos operacionais relativamente altos em relação ao consumo de energia. Além disso, é necessária a utilização de dispositivos de aeração que sejam adequados, impedindo o aparecimento de zonas estagnadas dentro do reator, devido à má movimentação dos suportes móveis (SCHNEIDER, 2010).

Esse tipo de reator pode ser usado em processos aeróbios, anóxicos ou anaeróbios, como ilustrado na Figura 3.

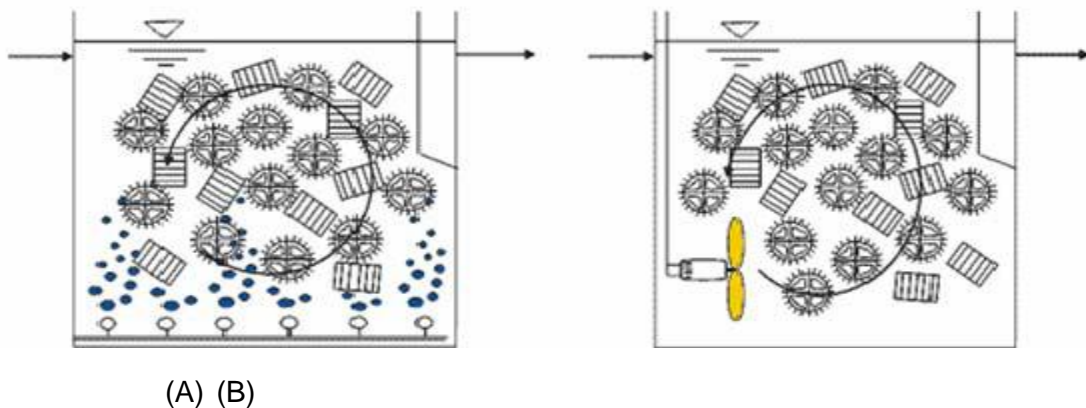


Figura 3: Esquema operacional do MBBR (A) aeróbio e (B) anóxico/anaeróbio, respectivamente (Fonte: VEOLIA, 2008).

No processo aeróbio, o movimento dos suportes com biofilme é causado pelo aporte de ar ao reator, enquanto que nos processos anóxico e anaeróbio a agitação é efetuada mecanicamente. Para os reatores aeróbios, para os quais são exigidas boas condições de transferência de oxigênio, estão disponíveis no mercado diversos aeradores. Estes sistemas

de aeração merecem atenção especial dos projetistas, pois podem influenciar diretamente no desempenho do processo (SCHNEIDER, 2010).

Observa-se que o desempenho do processo é diretamente dependente da disponibilidade de meio suporte e da conseqüente formação de biofilme. Assim, além da influência da carga orgânica volumétrica (igual à VCO), o processo depende da aplicação de adequada carga orgânica superficial, expressa como a razão entre a carga orgânica afluenta e a área superficial total devida ao meio suporte (RUSTEN *et al*, 1998).

4.4.1 Suportes utilizados nos sistemas MBBR

O MBBR utiliza suportes plásticos, também denominados de *biomédias*, utilizados para maximizar a área superficial disponível para crescimento de biofilme ativo nos reatores. Existem diversos tipos de suportes para MBBR no mercado, entretanto, os mais utilizados são os da AnoxKaldnes®. As características de alguns modelos de suporte da AnoxKaldnes® estão assinaladas na Tabela 1. Os suportes são moldados em polietileno de alta densidade (PEHD) com formatos distintos, conforme apresentado na Figura 4.

Tabela 1: Configurações geométricas dos principais meios suporte empregados no processo MBBR

Característica	Kaldnes (K1)	Kaldnes (K2)	Kaldnes (K3)	Veolia	Ambio
Forma	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Disco	Cilíndrica
Diâmetro (mm)	10	15	25	2,2	14
Altura (mm)	7	15	10	45	14
Massa específica (g/cm ³)	0,95	0,95	0,95	0,99	0,99
Área específica superficial (m ² /m ³)	500	350	500	-	-

Fonte: Adaptado de SCHNEIDER, 2010.

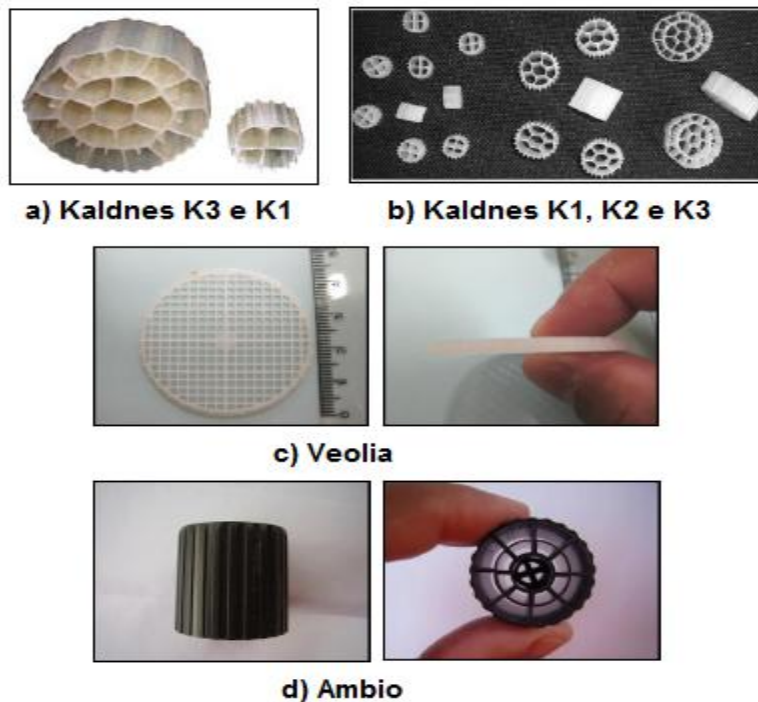


Figura 4: Fotos de meios suportes (*biomedias*), MINEGATTI, 2008.

O processo MBBR tem a área superficial específica como principal parâmetro de referência e especificação do meio suporte empregado. É dada pela razão entre a totalidade da área de meio suporte e o volume por ele ocupado, considerado o devido empolamento das peças em função da disposição natural das mesmas em um dado volume.

A razão entre o volume ocupado pelos suportes e o volume total do reator (VS/VR) é comumente denominada de razão de recheio ou fração de enchimento (%).

O volume de suportes normalmente utilizado apresenta-se na faixa de 30 a 70% do volume total do reator. É recomendável que este valor seja menor que 70%, a fim de proporcionar uma boa movimentação dos suportes, sem que haja problemas hidrodinâmicos (AYGUN *et al*, 2008).

Quando são utilizadas altas razões de enchimento torna-se difícil proporcionar uma boa movimentação dos suportes, levando a formação de biofilmes mais espessos e, conseqüentemente, a uma queda no desempenho do processo. Neste caso, pode-se tentar melhorar a hidrodinâmica do reator aumentando a vazão de ar, entretanto, o custo energético do processo torna-se mais elevado (RUSTEN *et al*, 2006)

4.4.2 Formação de biofilme nas biomedias

A etapa de crescimento do biofilme é influenciada pelas condições hidrodinâmicas e pelas cargas orgânicas aplicadas. Em sistemas de biofilme, pode ocorrer a estratificação da microbiota favorecendo a distribuição das bactérias com crescimento mais acelerado nas camadas superiores da biomassa aderida, onde a concentração dos substratos e o desprendimento da biomassa é maior (BOTROUS *et al*, 2004).

A etapa de desprendimento do biofilme é um fenômeno aleatório, sendo caracterizada por fenômenos como a morte de microrganismos nas camadas mais profundas do biofilme e por forças de cisalhamento devido à hidrodinâmica nos sistemas MBBR. Outro fenômeno que pode ocorrer, segundo SALVETTI *et al* (2006), é a intensa densidade de metazoários, como os rotíferos, que provocam um desprendimento de biofilme do suporte e, conseqüentemente, a grande liberação de sólidos suspensos.

Nos sistemas MBBR pouco ou nenhum biofilme cresce aderido a parte externa dos suportes, segundo vários autores (RUSTEN *et al*, 2006; AYGUN *et al*, 2008), devido a erosão causada pelas freqüentes colisões entre as peças e destas com as paredes do reator. A maior parte da biomassa cresce na superfície protegida dentro dos suportes, conforme pode ser observado na Figura 5.

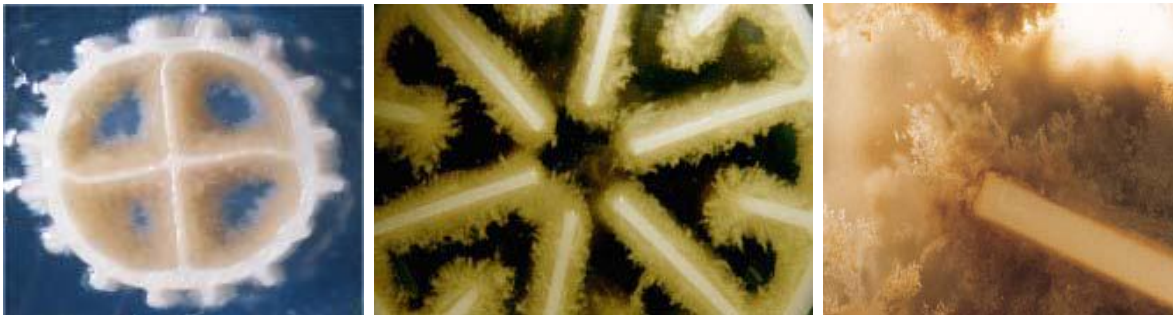


Figura 5: Suportes com biofilme aderido
(Fonte: <http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prodc1/mbbr.htm>).

O período de aproximadamente um mês foi necessário para a adesão e crescimento do biofilme nos suportes no trabalho realizado por AYGUN *et al*, (2008) que avaliaram a eficiência de remoção de DQO de um efluente sintético contendo altas cargas orgânicas.

4.4.3 Aplicações do MBBR

O MBBR pode ser utilizado para remoção de matéria orgânica carbonácea, bem como para nitrificação e desnitrificação em estações de tratamento de esgoto e efluentes industriais (ØDEGAARD, 2006). Na literatura existem vários trabalhos utilizando o sistema MBBR e alguns destes estão apresentados a seguir na Tabela 2.

Tabela 2: Aplicações do MBBR para o tratamento de efluentes.

Sistema	Efluente	Objetivo	Condições Operacionais			Eficiência de Remoção	Referências
			TRH (h)	Tipo Suporte	V_S/V_R		
MBBR	Industria de Papel	Remoção DQO	13-22	K1	0,58	60 - 65%	JAHREN <i>et al.</i> (2002)
2 MBBR em série	Doméstico Sintético	Remoção DQO e nitrificação	1,95 - 4,1 8	AMB	0,4 - 0,5	DQO: 81 - 90% N - NH: 90%	REIS (2007)
MBBR	Doméstico Sintético	Remoção DQO	8	K1	0,5	45 - 95%	AYGUN <i>et al.</i> , (2008)
MBBR	Industria de Borracha Sintética	Nitrificação	12 e 24	AMB	0,4	90%	VENDRAMEL (2009)
MBBR	Industria de Celulose kraft	Remoção DQO e DBO ₅	12 e 36	K3	-	50 - 88%	CHAMORRO <i>et al.</i> , (2010)
MBBR	Industria de Celulose kraft	Remoção DQO e DBO ₅	4 e 85	Natrix C2	-	52 - 98%	VILLAMAR <i>et al.</i> , (2009)

JAHREN *et al.*, (2002) avaliou a eficiência de um MBBR em escala de laboratório no tratamento aeróbio termofílico (55°C) de um efluente de uma indústria de papel. O reator operou de forma eficiente sob condições termofílicas, apresentando eficiência de remoção de DQO solúvel de 60 – 65%, utilizando uma fração de enchimento de 58% de suporte K1 da AnoxKaldnes® e TRH entre 13 e 22 h.

No estudo realizado por REIS (2007) um efluente sintético foi tratado utilizando dois MBBR em série, o primeiro para remoção de matéria orgânica e o segundo para nitrificação, ambos utilizando frações de enchimento de 40 a 50%. O primeiro reator operou com TRH entre 1,95 e 4,1 h, aplicando-se cargas volumétricas de 4,4 a 8,6 kg DQO.m⁻³.d⁻¹, as quais não apresentaram influência sobre a eficiência de remoção de matéria orgânica, que atingiu valores entre 81 e 90%. Este fato evidencia a capacidade do sistema MBBR em operar com cargas orgânicas muito maiores que as aplicadas em sistemas convencionais de tratamento biológico. Um alto desprendimento de biomassa foi observado quando houve um

aumento na velocidade ascensional de ar. Eficiências semelhantes foram obtidas com relação à nitrificação, quando o segundo MBBR operava com TRH de 8 h.

AYGUN *et al* (2008) analisou a eficiência de remoção de DQO num MBBR com efluente doméstico sintético. Foi utilizada uma fração de enchimento de 50% do mesmo suporte utilizado no presente estudo (K1 da AnoxKaldnes®), com um TRH de 8h. As cargas orgânicas de 6, 12, 24, 48 e 96 g DQO.m⁻².d⁻¹ foram testadas e apresentaram uma eficiência de remoção de DQO de 95,1%, 94,9%, 89,3%, 68,7% e 45,2%, respectivamente.

VENDRAMEL (2009) estudou a nitrificação de um efluente da indústria borracha sintética em um MBBR operado em batelada sequencial de 12 e 24 h e fração de enchimento de 40%. O efluente com teor de cloreto de 0,005 a 0,6% apresentou eficiência de nitrificação em torno de 90%. Com teores maiores que 1,2% de cloreto, observou-se uma queda na taxa de nitrificação. Um ponto importante observado pelo autor foi a influência negativa da presença de matéria orgânica na nitrificação, mesmo com baixas concentrações de DQO (103 – 180 mg.L⁻¹).

5 MATERIAS E MÉTODOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente industrial utilizado para o estudo foi proveniente de uma indústria de celulose kraft (ICK) da região de Curitiba. A indústria utiliza *Pinus taeda* e *Pinus elliotti* como matéria-prima e produz celulose kraft sem branqueamento. O efluente empregado no MBBR era coletado antes da lagoa de decantação, após o medidor de vazão (calha Parshall) (Figura 6). O efluente foi armazenado em galões de 10L, preservado a 4°C e na ausência de luz.

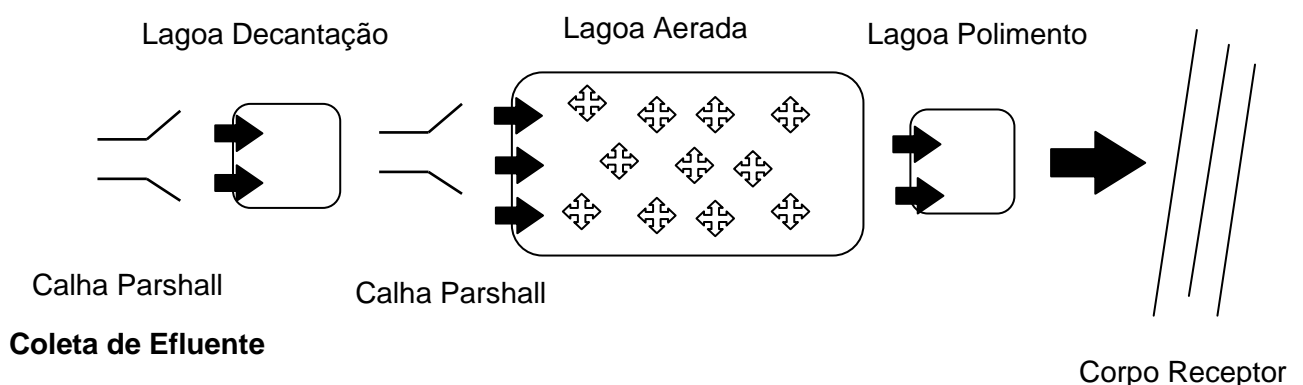


Figura 6: Desenho esquemático da unidade escala industrial.

As características do efluente, filtrado por um conjunto de filtração Holder (Sartorius) com membrana de 0,45 μm (Unifil), foram determinadas pela análise da DQO (VIS_{620}) lidas em fotômetro (Nanocolor 500D) e DBO_5 colocadas em estufa incubadora (Fanem Mod 347 F) estando de acordo com Standard Methods (APHA, 1998). Cor (VIS_{440}) em pH 9, foram determinados espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-VIS Cary-50, da Varian) a 440nm, e compostos fenólicos totais (VIS_{470}) em pH 7 foram determinados, em fotômetro (Nanocolor 500D), em cubeta de quartzo de 1x1 cm (FIELD e LETTINGA, 1987; SIERRA-ALVAREZ *et al.*, 1990). Compostos aromáticos (UV_{254}) e compostos lignínicos (UV_{280}) em pH 7 foram determinados em cubeta de quartzo 1x1 cm através da adaptação do método descrito por ÇEÇEN *et al.* (2003), empregando os comprimentos de onda de 254nm para compostos aromáticos e 280nm para compostos lignínicos, respectivamente em espectrofotômetro UV-VIS Varian.

A aeração cumpre um papel importante na aplicação da tecnologia MBBR; primeiro por manter em movimento o meio suporte adicionado no tanque e, segundo, por proporcionar o oxigênio necessário para manter ativa a biomassa no tanque, as medidas de oxigênio dissolvido foram realizadas no interior do reator por meio de medidor portátil.

5.2 DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL REATOR BIOLÓGICO COM LEITO MÓVEL

O reator MBBR foi confeccionado em acrílico, com dimensões de 23 cm de altura, 10 cm de diâmetro (XAVIER, 2009). O reator possuía volume total de 1,8L, e um volume útil de 1L (Figura 7). Este continha *biomedias* Anoxkaldnes K3, dotado de uma área específica de 500 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ (Tabela 1). O percentual de ocupação das *biomedias* no reator foi de 30%, aproximadamente 100 unidades (MINEGATTI, 2008).

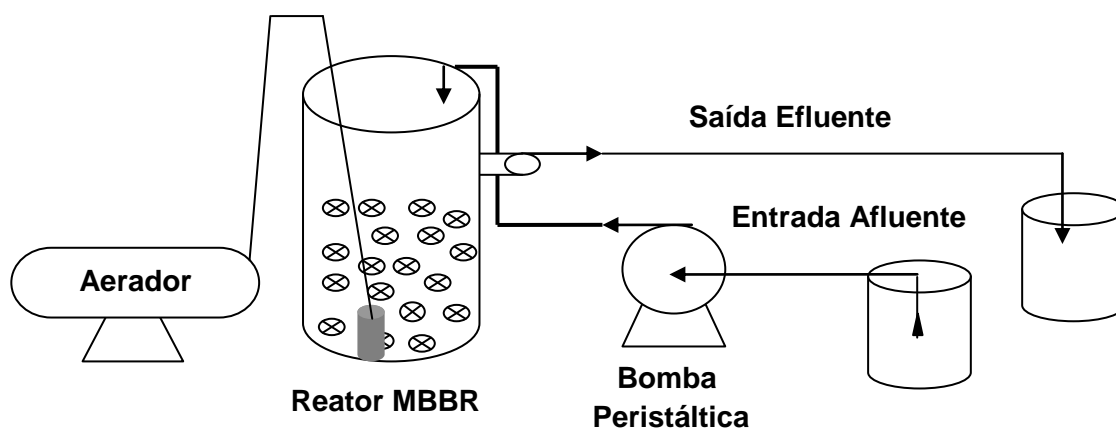


Figura 7: Desenho esquemático reator MBBR

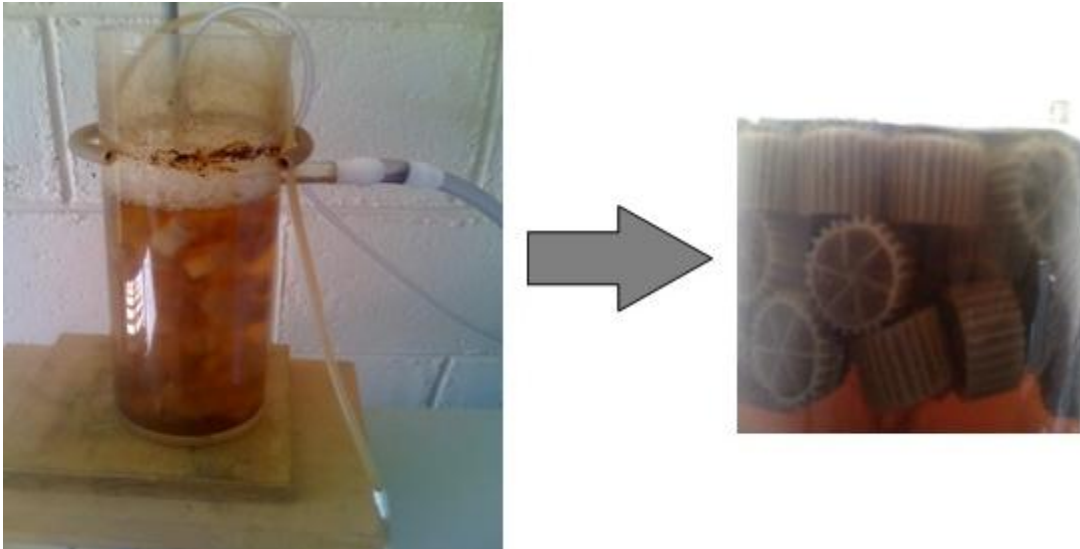


Figura 8: Foto da unidade experimental

O reator teve um funcionamento contínuo e a alimentação com efluente industrial feita por uma bomba peristáltica Milan (Mod.BP 600). A aeração foi promovida por borbulhamento proveniente de um aerador para aquário (Boyu – U 3800) e a distribuição de ar dentro do reator teve o auxílio de um difusor poroso de polipropileno na base do reator.

Para o controle do tempo de detenção hidráulico (TRH), nas diferentes velocidades de carga orgânica aplicadas foi utilizada a equação:

$$TRH = \frac{V}{Q * 24}$$

Onde:

TRH, tempo de detenção hidráulico, [d]

V, volume do reator [m³/h]

Q, vazão do reator [m³/h]

5.3 PARÂMETROS MONITORADOS E FREQUÊNCIA ANALÍTICA

Na Tabela 3, se apresentam os parâmetros monitorados e as frequências analíticas para o reator (MBBR).

Tabela 3: Parâmetros de operação e frequência analítica

Parâmetros	Frequência Analítica
Vazão	Diária
pH	Diária
Turbidez	Diária
Temperatura	Diária
DQO	3 vezes/semana
DBO ₅	2 vezes/semana
OD	1 vez cada VCO
IVL	1 vez cada VCO
Sólidos em Suspensão	1 vez por mês
Cor	3 vezes/semana
Compostos Fenólicos	3 vezes/semana
Compostos Aromáticos	3 vezes/semana
Compostos Ligninicos	3 vezes/semana
Compostos Lignosulfônicos	3 vezes/semana

Os parâmetros de operação e a frequência analítica foram baseados em XAVIER (2011), para verificar a adaptação do reator MBBR.

5.4 REGIMES OPERACIONAIS EMPREGADOS NO REATOR

O tratamento do efluente de ICK em MBBR foi em temperatura ambiente e o pH do efluente ajustado para $7,0 \pm 0,2$, com HCl e NaOH 0,01 mol/L, eram adicionados NH₄Cl e K₂HPO₄ como fontes de nitrogênio e fósforo (DBO:N:P= 100:5:1), para manter uma característica padrão do efluente de entrada a DQO aplicada foi entre 900 - 1200 mg/L.

Tabela 4 - Estratégia de Operação do reator MBBR

ESTÁGIOS	1	2	3	4	5
COV ou VCO (kgDQO/L.d)	0,2	0,4	1,2	4,0	9,0
COS (gDQO/m².d)	2	2,9	8,1	26,7	60,4
TRH (h)	35	45	20	7	2

A estratégia de operação no reator Tabela 4, foi o aumento da velocidade de carga orgânica (VCO) de 0,2 – 9,0 kgDQO/L.d com 5 estágios: adaptação 0,2 kgDQO/L.d e outros 4 estágios 0,4; 1,2; 4,0; 9,0 kgDQO/L.d (DIEZ *et al*, 2002). Sendo que o aumento da VCO se dava quando era observado uma variação menor que 5% na remoção de DQO. O reator foi operado por 180 dias.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

A biomassa aderida às *biomedias* do MBBR constitui um biofilme bacteriano. Além deste também aportam para a biodegradação a biomassa em suspensão. As amostras de biomassa aderida foram analisadas por adequação do método de REIS (2007). A biomassa em suspensão no reator foi caracterizada segundo o conteúdo de sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV) de acordo com Standard Methods (APHA, 1998). Foi calculado também a relação alimento/microrganismo (A/M) e índice volumétrico de lodo (IVL).

A relação (A/M) mede a razão entre o alimento presente no afluente ao reator e os microrganismos na biomassa. É um parâmetro de grande importância no controle operacional do tratamento por processos biológicos, também utilizado no dimensionamento desse processo.

A equação para calcular a relação A/M é:

$$A/M = \frac{DBO(a)}{V \times SSV}$$

Onde:

$DBO(a)$, é a carga de matéria orgânica afluente [kgDBO/d]

V , é o volume do reator [m^3]

SSV , concentração de sólidos suspensos voláteis

Para o cálculo do (IVL), que é o volume, em mililitros, ocupados por um grama de lodo após uma sedimentação de trinta minutos, foi utilizado a equação a seguir:

$$IVL = SD_{30min} / SSV$$

Onde:

SD30min, volume de lodo (em ml) que sedimenta num cone de Imhof graduado de um litro, após meia hora em repouso (ml/L).

SSV, Sólidos em suspensão no reator gSSV/L).

As determinações de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram conduzidas conforme metodologia descrita nas seções 2540D e 2540E, respectivamente, descritos pela APHA (2005).

Utilizaram-se volumes variáveis das amostras, de 20 a 100 ml, estas amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro (diâmetro de poro médio de 0,12 µm), por meio de bomba de vácuo, deixando a membrana secar em estufa, por um período de 12 h, a temperatura de 105°C. Após o período de secagem o material é pesado e obtém-se o valor de SST. Posteriormente, o material é submetido à calcinação em mufla a temperatura de 550°C, e a partir da pesagem o valor de SSV é calculado, todas as determinações foram realizadas em triplicata.

As análises de microfauna da biomassa aderida às *biomedias* e em suspensão no MBBR foram realizadas em microscópio óptico OLYMPUS BBA-K de acordo com (VAZZOLÉR, 1989).

5.6 CINÉTICA DE BIODEGRADAÇÃO DO PROCESSO

Para simples avaliações, como por exemplo, avaliar o consumo de substrato em um sistema biológico de decomposição de matéria orgânica é preciso conhecer a cinética do processo e propor modelos simplificados que possam descrever seu comportamento. Para este tipo de sistema pode-se avaliar o modelo linear simplificado conhecido como modelo de primeira ordem, para o consumo de substrato e levando em conta que o reator tem comportamento de mistura completa, Equação 1:

$$r_s = -K.S.As$$

Equação 1

Onde:

 r_s , é velocidade de degradação [d^{-1}] K , constante cinética do processo [$m^{-2}.h^{-1}$] S , substrato [$mg.L^{-1}$] As , área superficial do suporte empregado [m^2]

Do balanço de massa resulta a Equação 2, aplicado ao sistema MBBR,

$$Q.(S_o.S_e) = V.K.As.Se \text{ da qual resulta } \frac{S_o-S_e}{TRH.As} = K.Se \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

 Q , Vazão volumétrica do sistema [$L.h^{-1}$], S_o , Substrato de entrada no sistema [$mg.L^{-1}$], S_e , Substrato de saída do sistema [$mg.L^{-1}$], V , volume do reator [m^3],

TRH, tempo de residência hidráulico.

Com isso, a partir dos resultados experimentais obtidos e variáveis operacionais impostas, foram determinadas a constante cinética do sistema resultante dos ajustes dos dados representados num gráfico $[(S_o - S_e)/(TRH.As)]$ versus S_e (REIS, 2007).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO EFLUENTE DE CELULOSE KRAFT

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados das análises físico químicas empregadas na caracterização do efluente da ICK. Pode-se se observar um valor de pH da ordem de 8,7, o que indica que o efluente é proveniente do processo básico. Isso significa que para seu tratamento biológico foi necessário neutralizá-lo, adicionando ácido clorídrico 0,01 mol/L.

Tabela 5 – Características do efluente de ICK.

Parâmetros	Valor
pH	8,7 ± 0,7
DQO (mg/L)	767,6 ± 375,4
DBO ₅ (mg/L)	250,5 ± 110,4
Compostos Fenólicos Totais (mg/L)	1,10 ± 0,94
Cor (VIS ₄₄₀) em absorbância	0,57 ± 0,23
Compostos Aromáticos (UV ₂₅₄) (1x1 cm)	0,65 ± 0,15
Lignina e derivados (UV ₂₈₀) (1x1 cm)	3,53 ± 0,58
Compostos Lignosulfônico (VIS ₃₄₆) (1x1 cm)	2,48 ± 0,83

A concentração de DBO₅ e DQO no efluente não tratado fornece uma relação de DBO₅/DQO de 0,32 ± 0,06, o que indica que este efluente pode ser tratado biologicamente (ARAUJO, 2011). Os valores desta relação, assim como os das concentrações de DBO₅ e DQO estão de acordo com aqueles observados para efluentes de celulose kraft de outras indústrias (CHAMORRO, 2010).

No efluente de ICK, foram quantificados os seguintes grupos de compostos específicos: compostos fenólicos, compostos aromáticos, compostos lignínicos e compostos lignosulfônicos.

6.2 REATOR BIOLÓGICO COM LEITO MÓVEL (MBBR)

6.2.1 Parâmetros de Controle

Na Figura 8 (a) e (b) se apresentam os parâmetros de operação para o reator em 180 dias. Observa-se que no início da operação do reator MBBR, o tempo de detenção hidráulica não foi constante, pois o afluente tinha uma DQO muito variável. Após 40 dias de operação o TDH passou a ficar mais constante (controlado), pois a DQO afluente aplicada foi fixada para 900 – 1200 mg/L. Isto implica em aplicações de carga orgânica volumétrica (VCO) de 0,2; 0,4; 1,2; 4,0 e 9,0 kgDQO/L.d.

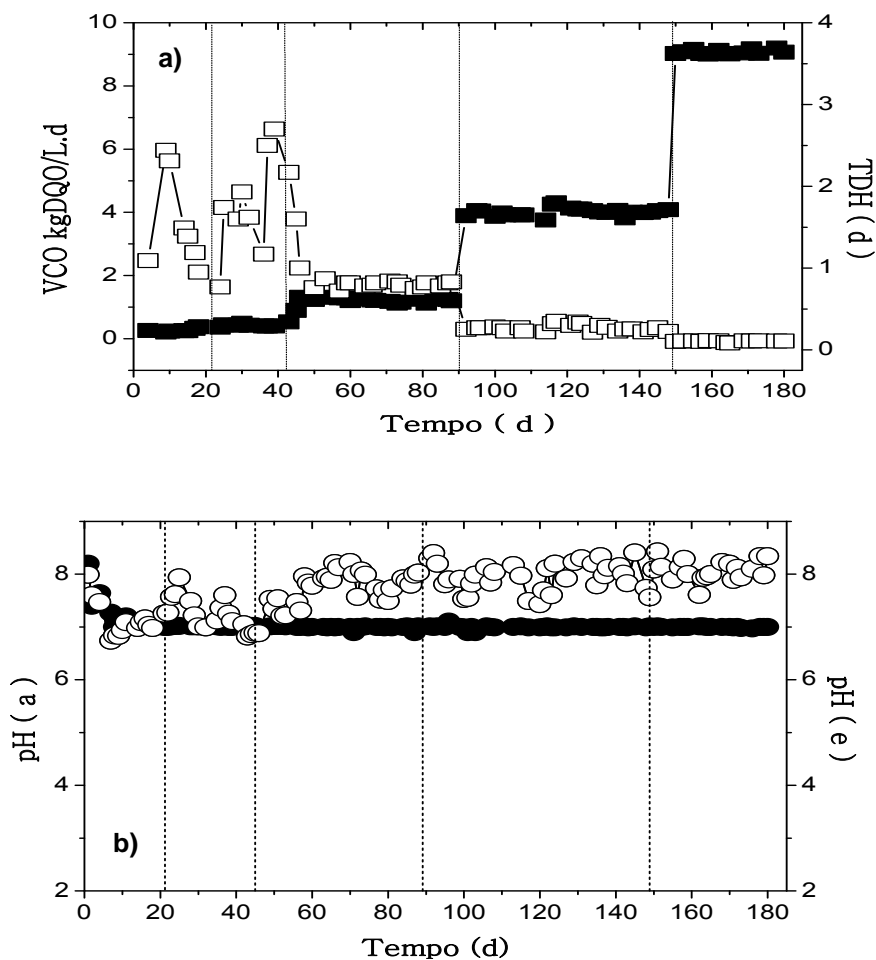


Figura 9: Parâmetros de controle do reator leito móvel: a) (□) TDH, (■) VCO; b) (●) pH (a), (○) pH (e).

A Figura 8 (b) apresenta os valores de pH, sendo que ao longo do tempo de operação foi verificado um leve aumento do pH efluente, isso pode ser devido à formação de carbonato, por processo anaeróbico dentro da *biomedia* (VON SPERLING, 2006). A quantidade de oxigênio dissolvido no reator manteve-se entre $3,40 \pm 0,02$ mg/L.

6.2.2 Parâmetros de Eficiência

6.2.2.1 Remoção Matéria Orgânica

Observa-se na Figura 9 (a) e (b), a eficiência de remoção de DQO e DBO_5 e suas respectivas VCO. Sendo que o reator mostrou-se mais eficiente para as velocidades mais baixas, 47,9% e 94,2% de remoção de DQO e DBO_5 , respectivamente para VCO de 0,4 kgDQO/L.d com tempo de TDH de 45 h.

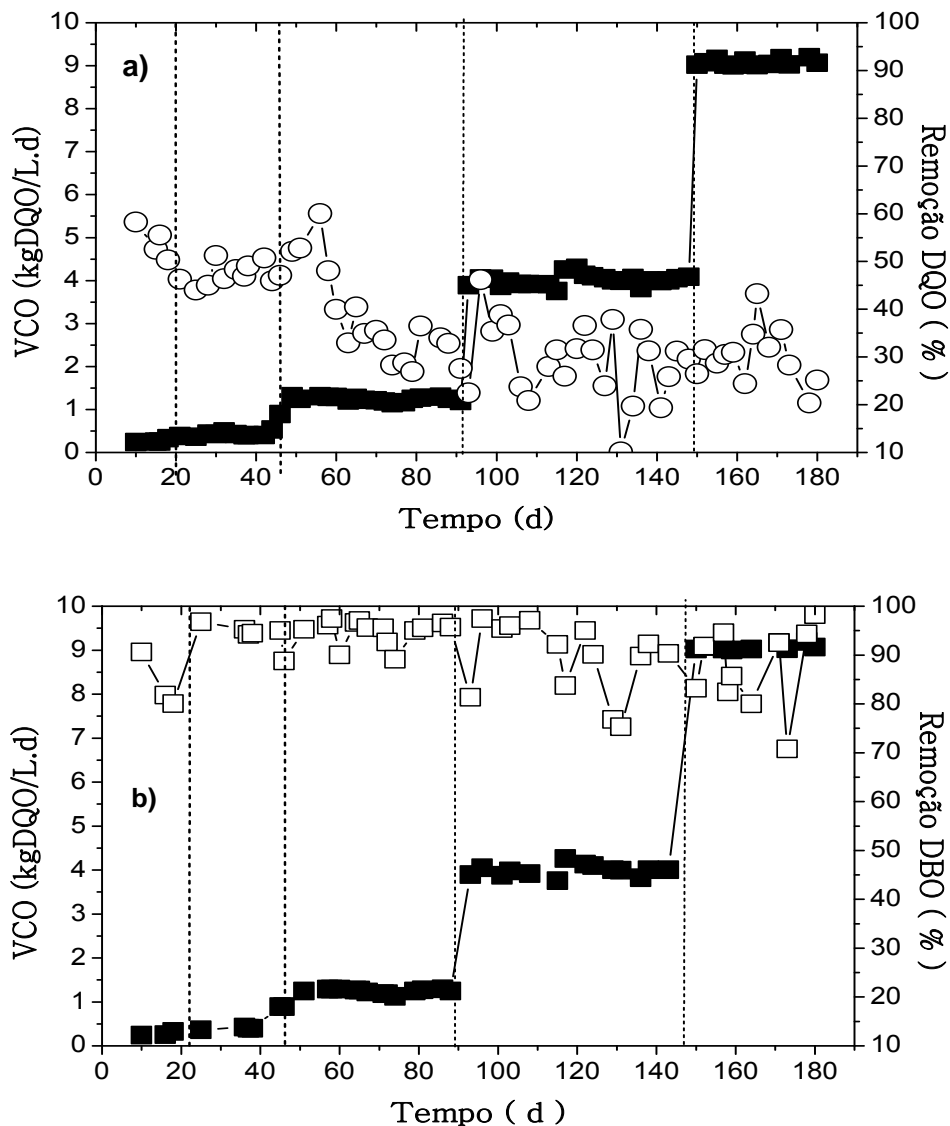


Figura 10: Parâmetros de eficiência do reator de leito móvel: a) (■) VCO, (○) remoção de DQO; b) (■) VCO, (□) remoção de DBO_5 .

Com o aumento da VCO para 1,2 kgDQO/L.d houve uma diminuição de 12% na remoção de DQO. No entanto, o aumento da VCO não prejudicou a remoção da DBO_5 que ficou em 94,7%.

Para as maiores VCO aplicadas 4,0 e 9,0 kgDQO/L.d com tempos de TDH iguais a 7h e 2h a eficiência de remoção de DQO e DBO₅ foi de $30 \pm 0,6\%$ e $88 \pm 2,0\%$ respectivamente. Demonstrando que quanto maior a VCO menor é a remoção de matéria orgânica.

A baixa eficiência de remoção de matéria orgânica do MBBR, pode estar relacionada com relação DBO₅/DQO encontrada no efluente, valor médio de 0,26. Quando a relação DBO₅/DQO de um efluente é menor que 0,3 a eficiência do tratamento biológico pode ser comprometida. Isto acontece justamente porque apenas uma parcela do material orgânico presente no efluente é biodegradável (ARAÚJO *et al* 2011).

Segundo, VILLAMAR *et al* (2009), valores parecidos de remoção de DQO e DBO₅ para efluente de celulose kraft foram encontrados de 52% e 98% respectivamente para VCO de 0,4 kgDQO/L.d em reator MBBR.

6.2.2.2 Remoção Compostos Específicos

Na Figura 10, se apresentam os gráficos de remoção de compostos específicos ao longo do tempo de operação reator MBBR.

Observa-se na Figura 10 (a), uma remoção de cor ao longo do tratamento, sendo que para menor VCO aplicada 0,2 kgDQO/L.d, a remoção foi de 24%, com o aumento da VCO a eficiência diminuiu para 17%, sendo de 7% para VCO de 4,0 kgDQO/L.d. O tratamento por MBBR apresentou remoção de cor, no entanto, tratamentos biológicos não são eficientes para remoção deste parâmetro em efluente de celulose kraft (VILLAMAR *et al*, 2009; XAVIER *et al*, 2011).

Na Figura 10 (a), também se apresentam valores de remoção para compostos fenólicos totais que foram diminuindo com o aumento da VCO, sendo que no início da operação foi de 12% para VCO 0,2 kgDQO/L.d atingindo valores negativos -2,83% para VCO de 4,0 kgDQO/L.d. Para maior VCO aplicada 9,0 kgDQO/L.d observou-se uma melhora na remoção de compostos fenólicos sendo de 13%.

Em VILLAMAR *et al* (2009) encontram-se valores de remoção de compostos fenólicos entre -7,0 a 18,6% para tratamento com MBBR para VCO de 0,24 a 0,39 kgDQO/L.d. Para MBBR com VCO de 1,0 kgDQO/L.d a remoção foi de 3,6% de compostos fenólicos (CHAMORRO *et al*, 2010). Valores negativos de remoção de compostos fenólicos para lodos ativados foram encontrados em XAVIER *et al* (2009).

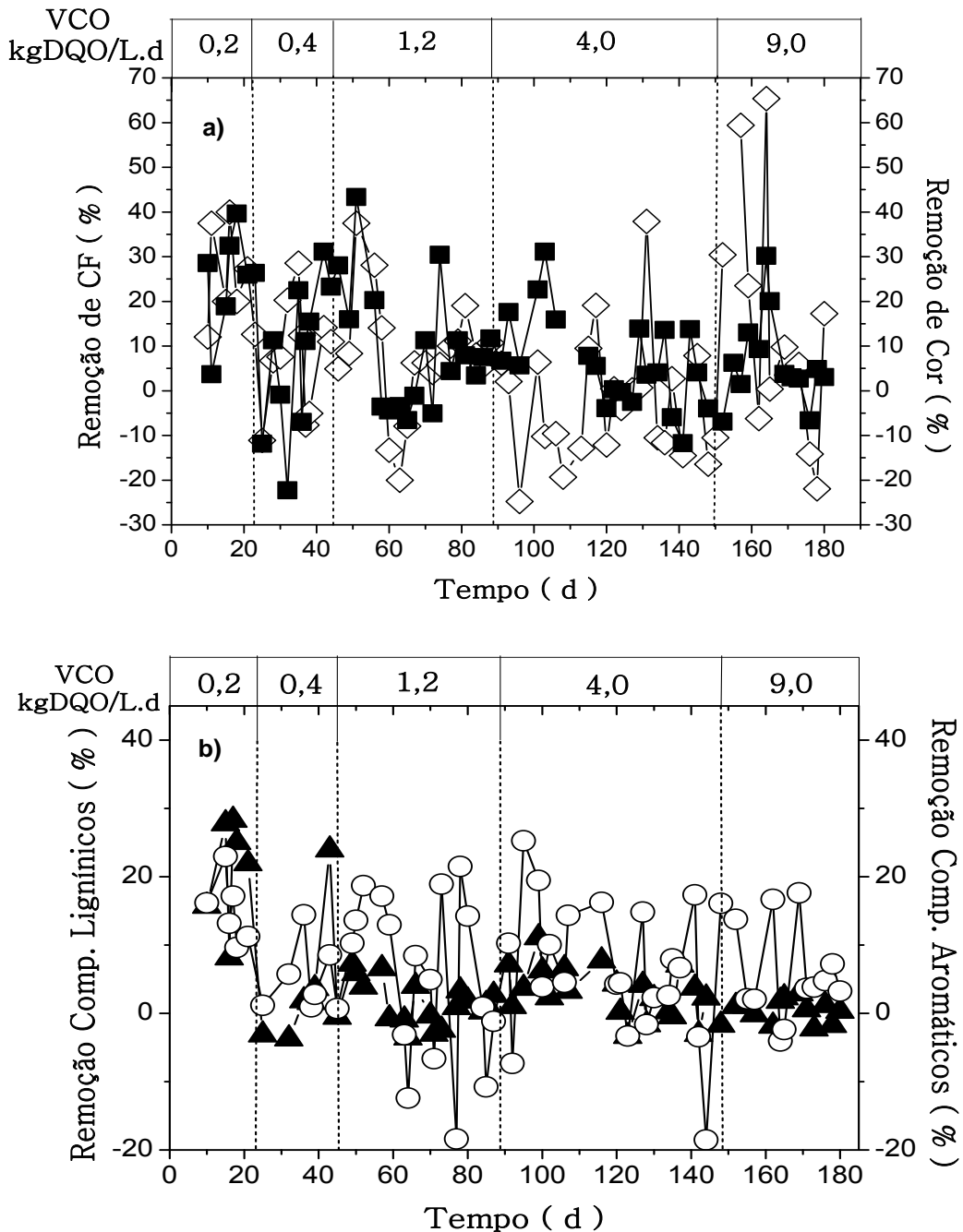


Figura 11: Eficiência do reator MBBR na remoção de compostos específicos: a) (\diamond) remoção de Comp. Fenólicos (\blacksquare) remoção de Cor; b) (\blacktriangle) remoção Comp. Lignínicos, (\circ) remoção Comp. Aromáticos.

A Figura 10 (b) apresenta valores de remoção de compostos lignínicos e aromáticos. Sendo que para a menor VCO aplicada 0,2 kgDQO/L.d com TDH de 35 h, os valores de remoção foram 16% para compostos lignínicos e 8,5% para compostos aromáticos.

Com o aumento para VCO de 1,2 kgDQO/L.d os valores de remoção para compostos lignínicos e aromáticos diminuiu para 1,8% e 4,7% respectivamente. Para VCO aplicada de 4,0 kgDQO/L.d a eficiência de remoção foi de 2,7 % para compostos lignínicos e 7% para compostos aromáticos.

Em CHAMORRO *et al* (2010), encontram-se valores de remoção para compostos lignínicos e aromáticos de 6,7% e 0,4% para VCO de 0,2 kgDQO/L.d com TDH de 42 h.

Em um estudo com tratamento por MBBR, com VCO aplicada de 1,2 kgDQO/L.d, VILLAMAR *et al*, (2009), obteve valores de remoção de 32,0 % a 33,9% para compostos lignínicos.

Na Figura 11 tem-se o perfil de lignina recalcitrante, razão UV 254/280 durante o tempo de operação e valores de remoção de ácidos lignossulfônicos.

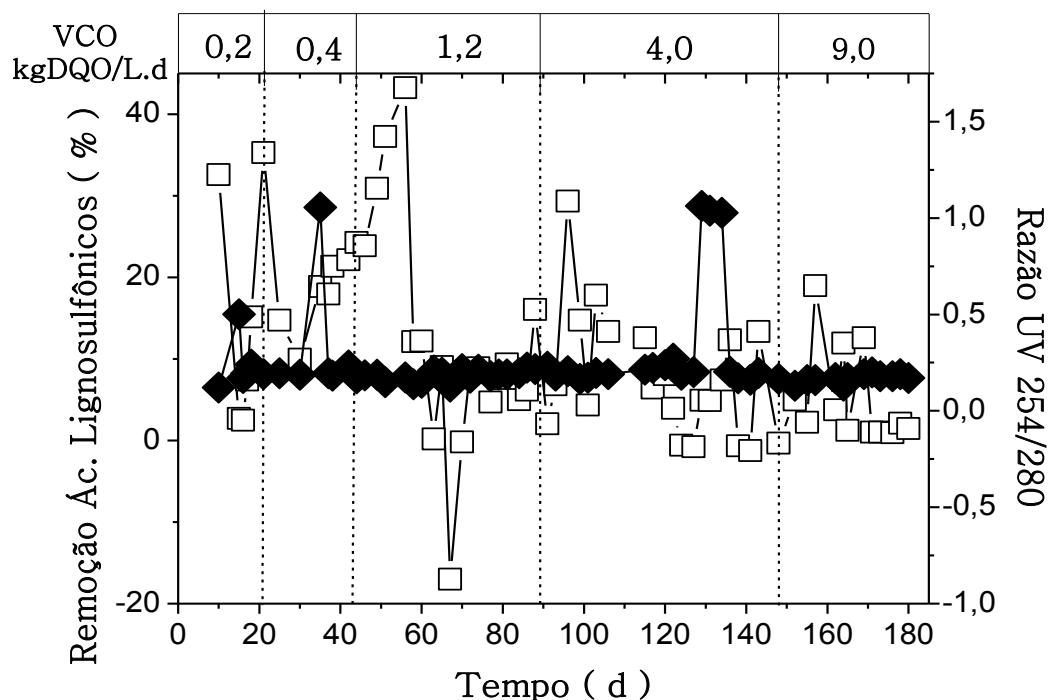


Figura 12: Eficiência do reator MBBR na remoção de compostos específicos: (□) remoção Compostos Lignossulfônicos, (♦) razão UV 254/280.

Observa-se na Figura 11, os valores da razão UV 254/280 sendo encontrado no efluente o valor médio de 0,24 onde valores baixos indicam uma maior porcentagem de compostos lignínicos no efluente tratado (CEÇEN, 2003). Em VILLAMAR *et al* (2009) durante o processo de tratamento por MBBR a relação UV 254/280 no efluente foi de 1,26 – 1,28. Estes resultados sugerem que a DQO residual consiste em compostos de lignina, sendo os mesmos resultados encontrados por MILESTONE *et al* (2004) e CHAMORRO *et al* (2005).

Tem-se na Figura 11, os valores de remoção para compostos lignosulfônicos que foram de 15% a 19% para as menores VCO aplicadas 0,2 e 0,4 kgDQO/L.d sendo que com o aumento da VCO a eficiência diminuiu chegando a 5,2% para VCO de 9,0 kgDQO/L.d. Valores de remoção de 12,1% foram obtidos por CHAMORRO *et al* (2010), para VCO de 0,2 kgDQO/L.d.

6.2.3 Análises da Biomassa

6.2.3.1 Características da biomassa

Um parâmetro de grande importância é a relação alimento/microrganismo (A/M) que mede a razão entre o alimento presente no afluente do reator e a concentração de biomassa, para essa relação foram achados valores distintos para cada VCO aplicada, sendo apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Relação Alimento/Microrganismo

VCO kgDQO/L.d	A/M (kgDBO ₅ /kgSSV.d)	
	Suspensos	Aderidos
0,2	0,99	0,002
0,4	0,68	0,002
1,2	0,44	0,001
4,0	0,24	0,001
9,0	0,18	0,0006

Na Tabela 5 observa-se os valores da razão A/M aplicado ao efluente da ICK, sendo que com o aumento da VCO, os valores foram diminuindo de 0,99 kg para 0,18 kg para maior VCO aplicada. Quando a razão A/M é baixa ($A/M < 0,10$ kgDBO₅/kgSSV.d), a quantidade de alimento é insuficiente para manter o crescimento celular. A razão ótima para reatores MBBR é a mesma que para reatores lodos ativados, 0,15 a 0,40 kgDBO₅/kgSSV.d (SCHNEIDER, 2010).

Na Figura 12 tem-se que a concentração da biomassa em suspensão no efluente do reator é relativamente baixa, variando de 130 a 900 mg/L. Essa é uma característica dos MBBRs, já que a maioria da biomassa presente no reator encontra-se aderida ao suporte.

Observa-se que no mês de setembro a quantidade de biomassa suspensa era de 900 mg/L, sendo que no mês de outubro a quantidade diminuiu para 500 mg/L, essa diminuição deve-se a mudança de local sofrida pelo reator devido a problemas técnicos havendo a necessidade de diminuir seu volume pela metade, ocorrendo assim uma perda de biomassa.

Em REIS (2007), verificou-se valores de SSV para biomassa em suspensão entre 200 e 400 mg/L. A relação SSV/SST foi de 0,8 para maioria das VCO aplicadas, indicando que o lodo em suspensão é pouco mineralizado.

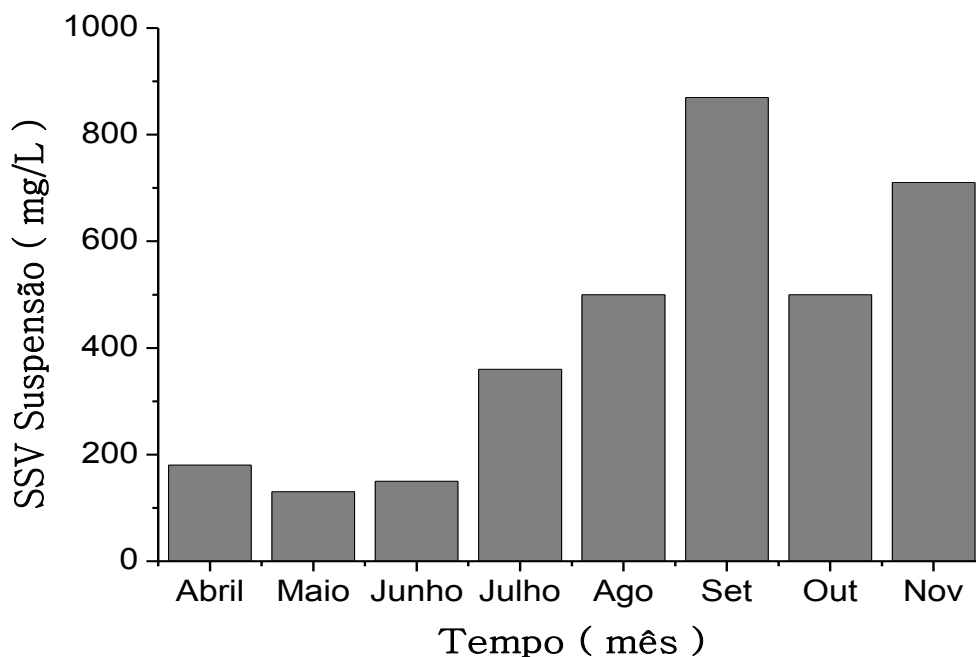


Figura 12: Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), na biomassa em suspensão.

Na Figura 13, tem-se à condição de sedimentação do lodo (IVL), obteve-se valores distintos para cada VCO aplicada, sendo que para 0,4 e 9,0 kgDQO/L.d os valores foram de 61,1 mL/g e 65,2 mL/g, indicando uma boa sedimentação do lodo. Em IZQUIERDO (2006), os valores apresentados para ótima sedimentabilidade são de 0 – 50 mL/g.

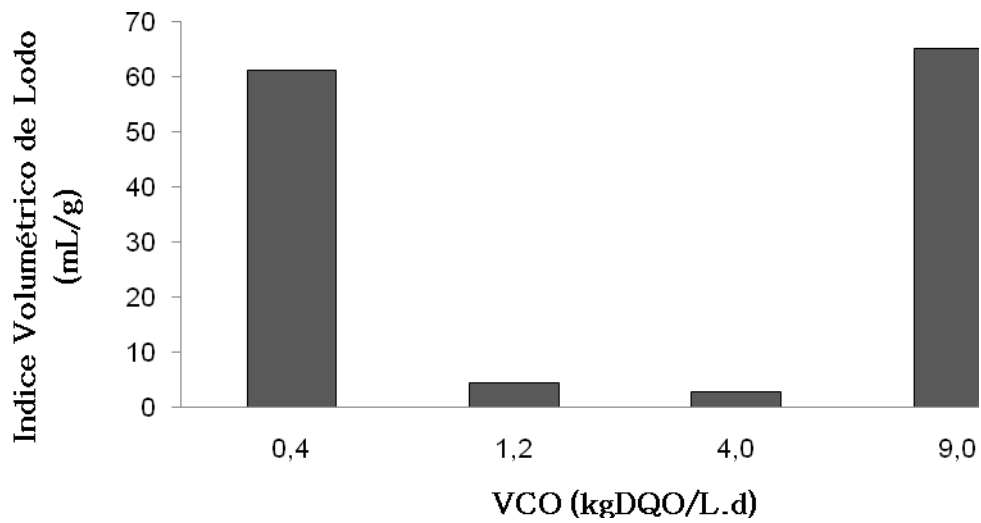


Figura 13: Condição de sedimentabilidade do lodo

Quanto à biomassa aderida ao meio suporte (*biomedia*), observa-se na Figura 14 que no início da operação a quantidade era de 2 a 7,6 g/L, sendo que ao longo do tempo de operação foi aumentando chegando a 123 g/L na VCO 1,2 kgDQO/L.d, mantendo-se acima de 100 g/L para as maiores VCO aplicadas. Em REIS (2007), foram encontrados valores de biomassa aderida ao meio suporte da ordem de 27,7 a 45,9 g/L, para regimes de VCO de 0,18 a 8,5 kgDQO/L.d.

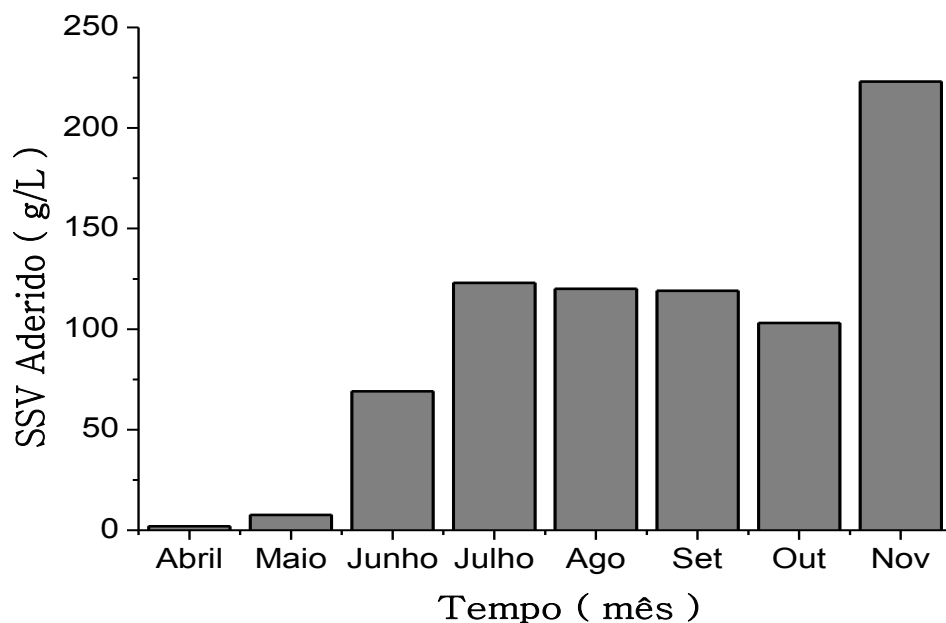


Figura 14: Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), aderidos ao meio suporte.

Observa-se também na Figura 14 que para a última VCO aplicada 9,0 kgDQO/L.d a quantidade de biomassa aderida às *biomédias* foi superior às demais VCOs aplicadas. Isto pode ser explicado pela grande quantidade de substâncias poliméricas extra celulares presentes na massa líquida. Segundo TAVARES *et al* (1994), a concentração de polissacarídeos em sistemas com biofilme é no mínimo duas vezes maior que o valor obtido em reatores em que operam com biomassa em suspensão. Este fato se deve à importância que os polissacarídeos representam no processo de adesão dos microrganismos sobre a superfície dos suportes.

6.2.3.2 Microfauna na biomassa aderida e em suspensão

Com o objetivo de qualificar os microrganismos tanto aderidos ao meio suporte como em suspensão na massa líquida, foram realizadas análises de microfauna, sendo que nas VCO mais baixas observou-se uma variabilidade de espécies limitada, sendo que as mais presentes foram, ciliados livres, (*Paramecium sp*) o que indica uma boa condição de depuração, rotíferos e nematóides, que representa alta idade do lodo (CETESB, 1992).

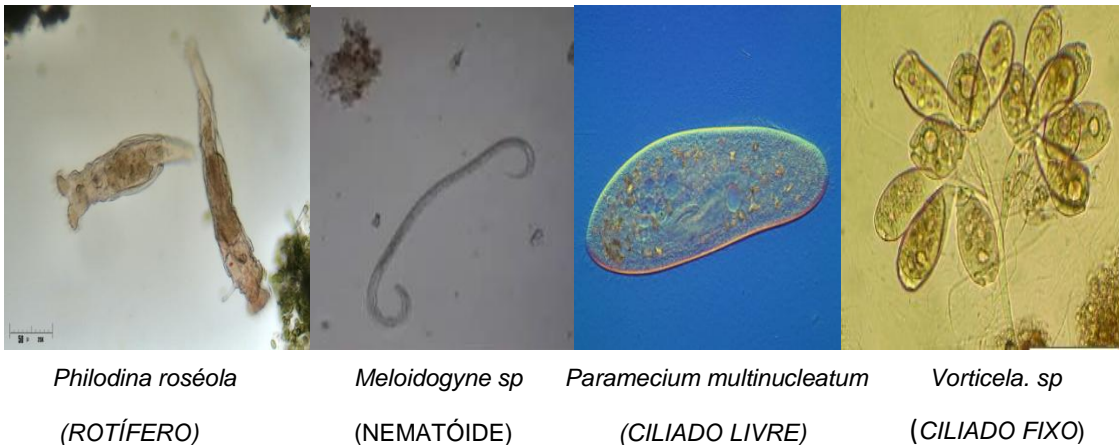


Figura 14. Microrganismos, em suspensão e aderidos ao meio suporte (PIEADADE, 2010)

Com o aumento das VCOs, a variabilidade de microrganismos também aumentou, tanto para o líquido em suspensão quanto para biomassa aderida nas *biomédias*, sendo que as espécies mais encontradas foram, ciliados fixo (*Vorticella sp*) os quais indicam bom teor de OD, rotíferos, alta idade do lodo e ciliados livres (*Paramecium sp*) que indicam boa condição de depuração (CETESB, 1992).

6.3 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Através da Figura 16, obtida como descrito na seção 6.6, foi determinada uma constante cinética (K) igual a $0,003 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Para a obtenção deste valor foi descartado o valor da VCO $9,0 \text{ kgDQO/L.d}$ em função do melhor ajuste do modelo proposto. O valor de (K) encontrado foi baixo, caracterizando uma degradabilidade lenta, quando comparado com valores encontrados na literatura de $0,62 \text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ em um mesmo sistema MBBR para efluente doméstico (REIS, 2007).

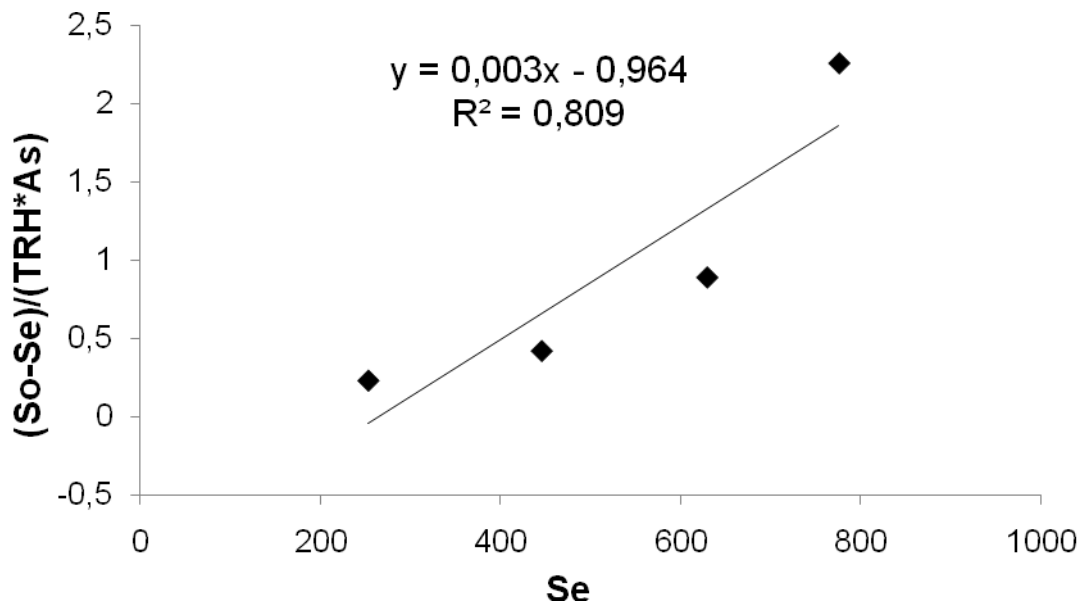


Figura 16: Obtenção da constante cinética de biodegradação do substrato

Através da constante cinética (K), seção 6.6, foi calculada a velocidade de degradação do substrato (DQO) e o consumo específico máximo de substrato, pela razão r_s/SSV aderido na *biomedia*. Este valor calculado foi de $0,007 \text{ d}^{-1}$. Na literatura são encontrados valores de $0,03 \text{ d}^{-1}$ para ácidos resínicos tratados por lodos ativados e para degradação de DQO foram encontrados valores de $3,54 \text{ d}^{-1}$ para o mesmo tipo de reator (LIU *et al*, 1993).

As diferenças observadas para o consumo específico máximo de substrato estão de acordo com as altas concentrações de biomassa aderida, aproximadamente 100 vezes maior que nos lodos ativados e com a recalcitrância própria do efluente de ICK.

6.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As análises estatísticas foram aplicadas para avaliar diferenças significativas na remoção para diferentes VCOs. Para isso foram empregadas análises estatísticas de variância ANOVA (statistica 10 statsoft, Inc. 2011), utilizando o teste TUKEY e SCHEFFE, com nível de erro de 0,05.

Na Figura 17 se apresentam os valores médios de remoção de matéria orgânica DQO e DBO₅, onde se observa que a remoção de DQO foi maior para uma VCO de 0,4 kgDQO/L.d, sendo significativamente diferente das obtidas com as VCOs de 4,0 e 9,0 kgDQO/L.d, ($p = 0,12$). Para remoção de DBO₅, não observou-se diferenças significativas nas remoções ($p < 0,05$), das diferentes VCOs aplicadas.

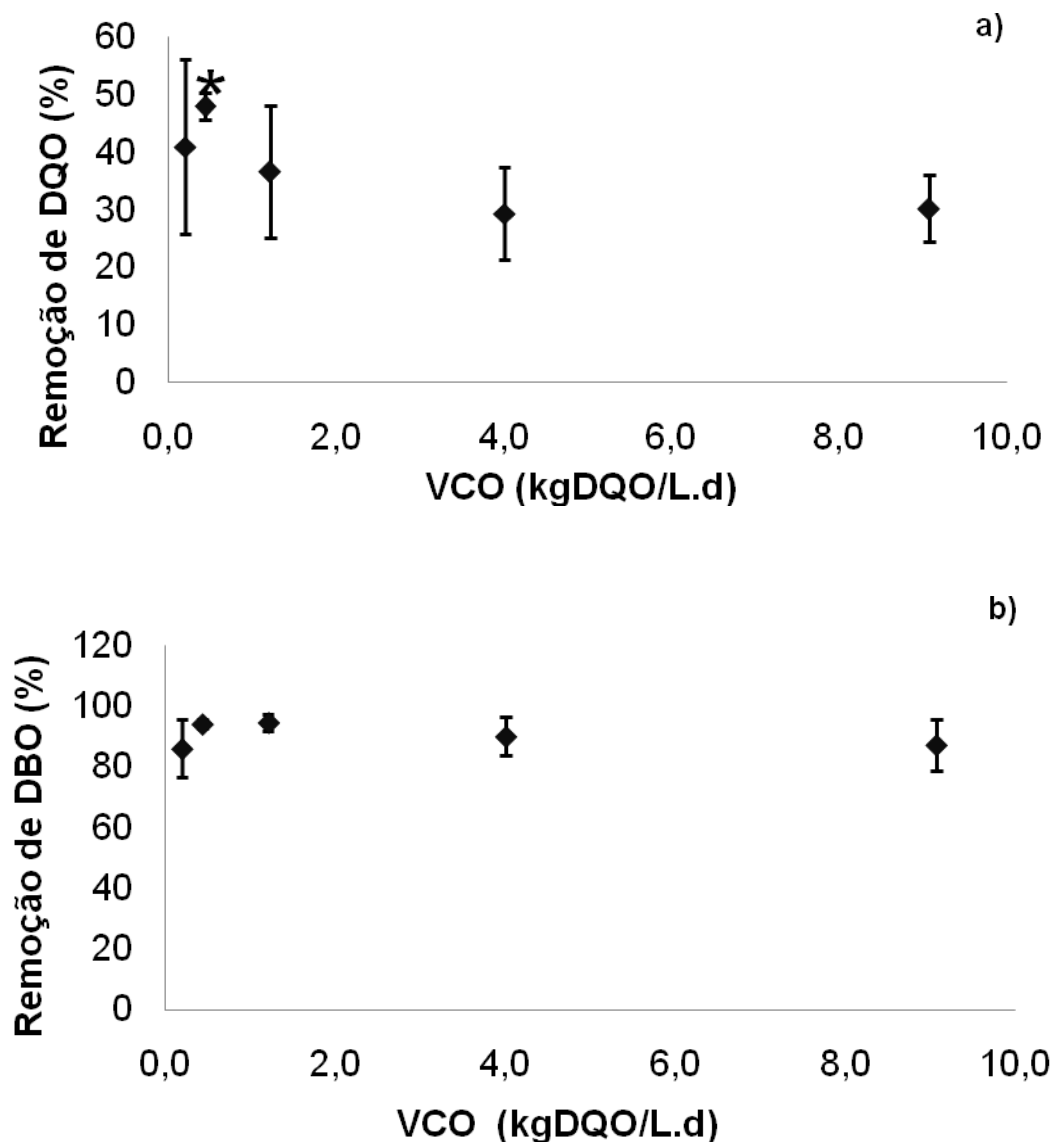


Figura 17: Remoção média de a) DQO e b) DBO₅ para diferentes VCO.

Observa-se na Figura 18 que apesar da maior remoção de cor ser obtida para VCO de 0,2 kgDQO/L.d esta não apresenta diferença significativa com as outras VCOs aplicadas. O mesmo foi observado para a remoção de Comp. Fenólicos ($p = 0,14$).

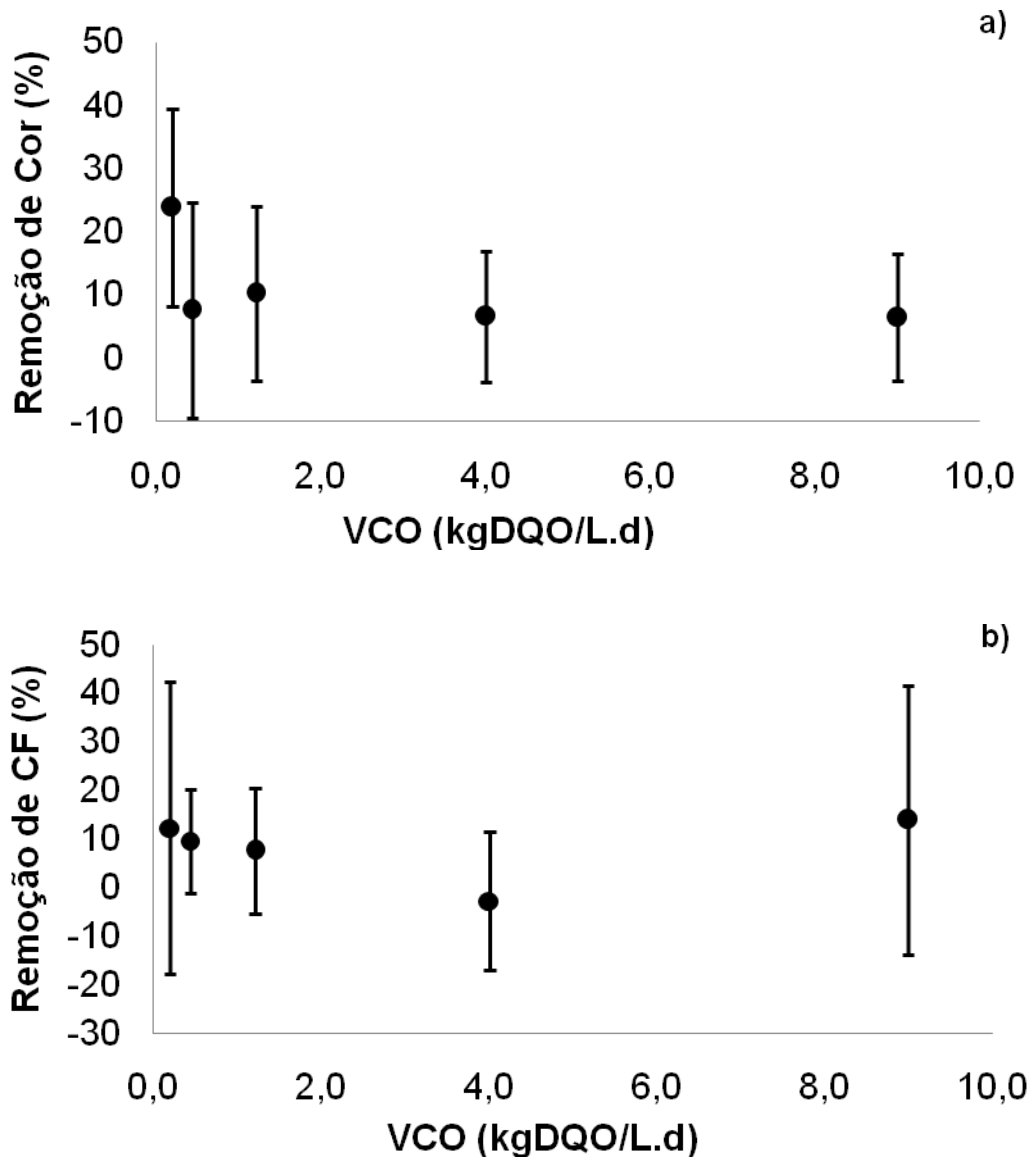


Figura 18: Remoção média de a) Cor e b) Comp. Fenólicos para diferentes VCO.

Para remoção de compostos lignínicos e aromáticos observa-se na Figura 19 que não houve diferença significativa entre os valores de remoção ($p = 0,17$). Para compostos lignosulfônicos a eficiência de remoção foi maior para VCO de 0,4 kgDQO/L.d, quando comparada com as maiores VCOs aplicadas ($p < 0,05$).

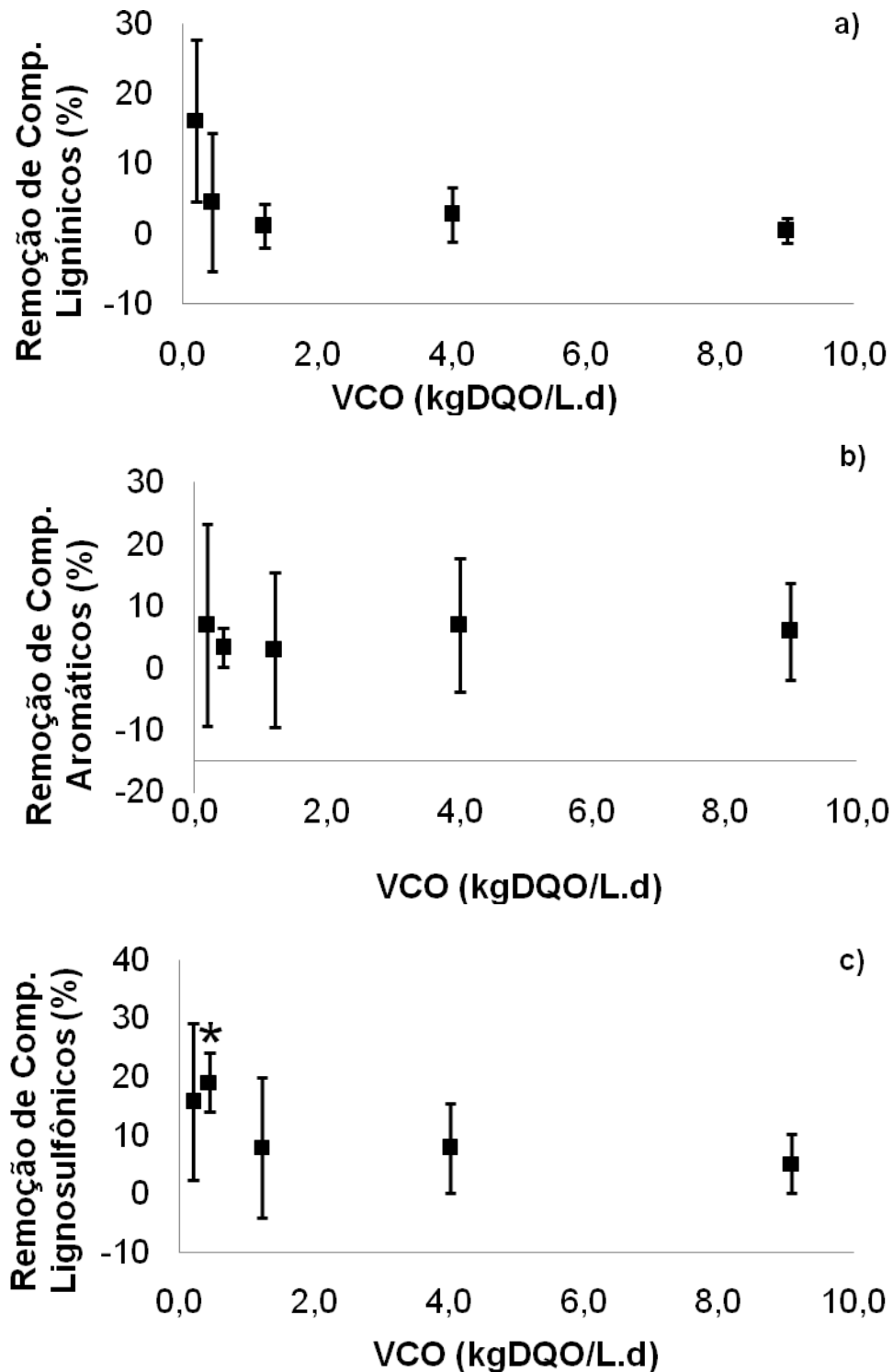


Figura 19: Remoção média para a) Comp. Lignínicos, b) Comp. Aromáticos e c) Comp. Lignosulfônicos.

7 CONCLUSÃO

A eficiência de remoção de matéria orgânica foi melhor para as velocidades mais baixas, 47,9% e 94,2% de remoção de DQO e DBO₅, respectivamente foram obtidas para VCO de 0,4 kgDQO/L.d com tempo de TDH de 45 h.

Para as maiores VCO aplicadas 4,0 e 9,0 kgDQO/L.d com tempos de TDH iguais a 7h e 2h a eficiência de remoção de DQO e DBO₅ foi de 30% e 90% respectivamente. Demonstrando que quanto maior a VCO menor é a remoção de matéria orgânica.

O maior valor de remoção de cor e comp. fenólicos, foi de 24% e 12% respectivamente, obtidos na menor VCO aplicada 0,2 kgDQO/L.d. Para remoção de compostos lignínicos e aromáticos, as maiores eficiências de remoção também foram para VCO mais baixa 16% e 8,5%. O melhor valor de remoção para ácido lignosulfônicos, foi de 19% para a VCO de 0,4 kgDQO/L.d.

Com os estudos realizados se permite observar que o reator MBBR em escala de bancada, apresentou os melhores valores de remoção quando aplicadas as VCOs mais baixas de 0,2 e 0,4 kgDQO/L.d.

No entanto, a VCO 1,2 kgDQO/L.d, também apresentou valores interessantes de remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), para um TRH de 20h. Podendo ser uma boa opção quando se tem a necessidade de um reator com menor área.

Contudo, se sugerem estudos posteriores para a remoção de compostos recalcitrantes como, compostos fenólicos, compostos aromáticos, lignosulfônicos e cor, possivelmente através de um tratamento total ou parcial do efluente do reator MBBR por tecnologias físico químicas (coagulação/floculação/decantação) ou tratamentos avançados.

8 REFERENCIAS

ACHOKA, J. D., 2002. The efficiency of oxidation ponds at the kraft pulp and paper Mill at Webuye in Kenya. *Water Research*, 36, 1203 – 1212.

ARAUJO, P. L. A.; TAVARES, G. R. C.; COSSICH, S. E., 2011. Remoção de DQO e cor de efluente da indústria de celulose e papel. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES. Porto Alegre/RS – Brasil.

ANOX KALDNES., 2011. Suportes com Biofilme. Disponível em: <http://www.anoxkaldnes.com/Eng/c1prodc1/mbr.htm>. Acesso em: 10 de out. de 2011

APHA., 1998. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION in Standard Methods for the Examination Of Water And Wastewater, 19º ed., Washington: American Public Health Association.

AVSAR E.; DEMIRER G. N., 2008. Cleaner production opportunity assessment study in SEKA Balikesir pulp and paper mill. *Journal of Cleaner Production*; 16(4): 422–31.

AYGUN, A.; NAS, B.; BERKTAY, A., 2008. Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor, *Environmental Engineering Science*, v. 25, n. 9, pp. 1311-1316.

BALCIOĞLU, I. A.; TARLAN, E.; KIVILCIMDAN, C.; SAÇAN, M. T., 2007. Merits of ozonation and catalytic ozonation pre-treatment in the algal treatment of pulp and paper mill effluents. *Journal of Environmental Management*, doi:10.1016/j.jenvman.2006.10.020.

BELMONTE, M.; XAVIER, C.; DECAP, J.; MARTINEZ, M.; SIERRA-ALVAREZ, R.; VIDAL, G., 2006. Improved aerobic biodegradation of abietic acid in ECF bleached kraft mill effluent due to biomass adaptation. *Journal of Hazardous Materials*, B 135, 256 – 263.

BRACELPA., 2007. Companhia Brasileira de Celulose e Papel. Números do setor. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br> Acesso em: 25 abr. 2007.

BRACELPA., 2010 (a). Companhia Brasileira de Celulose e Papel. Evolução da produção brasileira de celulose e papel. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/139>. Acesso em: 15 fev. 2011.

BRACELPA., 2010 (b). Companhia Brasileira de Celulose e Papel. Publicações. Disponível em <http://www.bracelpa.org.br/bra2/?q=node/29>. Acesso em: 25 fev. 2011.

BOTROUS, A.E.F.; DAHAB, M.F.; MIHÁLTZ, P., 2004. Nitrification of highstrength ammonium wastewater by a fluidized-bed reactor, *Wat. Sci. and Technol*, v. 49, n. 5-6, pp. 65-71.

CETESB. 1992. Microbiologia de Lodos Ativados. Séries Manuais.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 430/2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. CONAMA, out 2011.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Resolução 081/2010, n. 8326, de 19 de outubro de 2010.

CHAMORRO S.; XAVIER C.; VIDAL G., 2005. Behaviour of aromatic compounds contained in the kraft mill effluents measurements by UV-VIS. *Biotech. Progr.* 21: 1567-1571.

CHAMORRO S.; XAVIER C.; HERNÁNDEZ V.; BECERRA J.; VIDAL G., 2009. Aerobic removal of stigmasterol contained in kraft mill effluents. *E J. Biotech.* 12: 1-7.

CHAMORRO S.; POZO.; JARPA M.; HERNÁNDEZ V.; BECERRA J.; VIDAL, G., 2010. Monitoring endocrine activity in kraft mill effluents treated by an Aerobic moving bed bioreactor system. *Wat. Sci. Technol.* 62: 157-161.

CHEN, S.; SUN, D.; CHUNG, J., 2007. Treatment of pesticide wastewater by movingbed biofilm reactor combined with fenton-coagulation pretreatment, *Journal of Hazardous Materials*, v. 144, pp. 577-584.

ÇEÇEN, F., 2003. The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. In *Conference Proceedings – 7th International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters*, Seattle- Washington, USA.

DIEZ, M. C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. L., 2002. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* Kraft mill wastewater. *Bioresource Technology*, 83, 131 – 138.

DIEZ, M. C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; DE MARTINO, A.; CAPASSO, R., 2007. Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater. *Chemosphere*, 68 (9), 1798 – 1805.

FIELD, J. A.; LETTINGA, G., 1987. The methanogenic toxicity and anaerobic biodegradability of a hydrolysable tannin. *Water Research*, 21, 367 – 374.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; HOSPIDO, A.; AGNEM, R.; SVENSSON, P.; SELLING, E.; MOREIRA M. T.; FEIJOO, G., 2009. Environmental impact assessment of total chlorine free pulp from *Eucalyptus globulus* in Spain. *Journal of Cleaner Production* 17 1010–1016.

HEWITT L. M.; PARROTT J. L.; MCMASTER M. E., 2006. A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: sources and characteristics of bioactive substances. *J Toxicol Environ Health Part B* 9:341–356

IZQUIERDO, B. K. H., 2006. Estudo do Comportamento de um Sistema de Lodos Ativados com Reator de Leito Móvel. Rio de Janeiro. XV, 116 p. COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Civil.

JAHREN, S, J; RINTALA, J, A; ODEGAARD, H., 2002. Aerobic moving bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. *Water Research*, Vol 36, pp 1067-1075.

JUVENAL, T. L.; MATTOS, R. L. G., 2002. O setor florestal no Brasil e a importância do reflorestamento. *BNDES Setorial*, 16, 3 – 30.

KHANSORTHONG S.; HUNSOM M., 2009. *Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique*. *Chemical Engineering Journal* 151, 228–234.

- KARRASCH, B.; PARRA, O.; CID, H.; MEHRENS, M.; PACHECO, P.; URRUTIA, R.; VALDOVINOS, C.; ZAROR, C., 2006. Effects of pulp and paper mill effluents on the microplankton and microbial self-purification capabilities of the Biobío River, Chile. *Science of the Total Environment*, 359, 194 – 208.
- KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAISRI, C; CHOMSURIN, C., 2007. Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents. *Journal of Hazardous Materials*, n. 142, p. 250-257.
- LIU, H. W., LO, S. N., LAVALLEÉ. H. C., 1993. Study of the performance and kinetics of aerobic biological treatment of CMTF effluent. *Pulp Pap. Can.*, 94, 172 – 176.
- MALAVIYA, P.; RATHORE, V. S., 2007. Bioremediation of pulp and paper Mill effluent by a novel fungal consortium isolated from polluted soil. *Bioresource Technology*, 98 (18), 3647 – 3651.
- MILESTONE, C.B.; FULTHORPE, R.R.; and STUTHRIDGE, T.R., 2004. The formation of color during biological treatment of pulp and paper process. *Wat. Sci. Technol*, vol. 50, no. 3, p. 87-94.
- MINEGATTI, D. V. O. DE., 2008. Caracterização dos Parâmetros de Controle e Avaliação de Desempenho de um Reator Biológico com Leito Móvel (MBBR). XII, 91p. COPPE/UFRJ, MSc., Engenharia Civil.
- NAVIA, R.; INOSTROZA, X.; DIEZ, M. C.; LORBER, K. E., 2006. Irrigation model of bleached Kraft mill wastewater through volcanic soil as a pollutants attenuation process. *Chemosphere*, 63, 1242 – 1251.
- ØDEGAARD, H., 2006. Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. *Wat. Sci. Technol.*, Vol 53 (9), pp. 17-33.
- ORREGO R.; GUCHARDI J.; HERNANDEZ V.; KRAUSE R.; ROTI L.; ARMOUR J.; GANESHAKUMAR M.; HOLDWAY D., 2009. Pulp and paper Mill effluent treatments have differential endocrine-disrupting effects on rainbow trout. *Environ Toxicol Chem* 28:181–188
- ORREGO, R., GUCHARDI, J., KRAUSE, R., HOLDWAY, D., 2010. Estrogenic and anti-estrogenic effects of wood extractives present in pulp and paper mill effluents on rainbow trout. *Aquatic Toxicology* 99: 160–167
- PAPELNET., 2007. Processo de produção de celulosa kraft. Disponível em: <http://www.papelnet.cl> Acesso em: 17 mai. 2011.
- PIEADADE, F. L. A., 2010. Apresentação sobre Microbiologia de Lodos Ativados. *Acqua Consulting*.
- PIOTTO, Z. C., 2003. Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – Estudo de caso. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.
- POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T., 2004. Treatment of pulp and paper Mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*, 333, 37 – 58.
- RUSTEN, B; MCCOY, M; PROCTOR, R; SILJUDALEN, J.O.N., 1998. The innovative moving bed biofilm reactor/Solids contact reaeration process for secondary treatment of municipal wastewater . *Water Environment Research*, Vol 70 (5), pp 1083-1089.

RUSTEN, B.; EIKEBROKK, B.; ULGENES, Y.; LYGREN, E., 2006. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactors, *Aquacultura Engineering*, v. 34, n. 3, pp. 322-331.

REIS, G. G., 2007. Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR). Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SALVETTI, R.; AZZELLINO, A.; CANZIANI, R.; BONOMO, L., 2006. Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors, *Water Research*, v. 40, n. 15, pp. 2981-2993.

SIERRA-ALVAREZ, R.; HARBRECHT, J.; KORTEKAAS, S.; LETTINGA, G., 1990. The continuous anaerobic treatment of pulping wastewater. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 70 (2), 119 – 127.

SINGH, P.; THAKUR, I. S., 2006. Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor. *Bioresource Technology*, 97, 218 – 223.

SIMPLÍCIO A.; AZEVEDO J. C. R.; XAVIER C., 2007. Tratabilidade aeróbica de produtos de degradação de lignina de efluentes de celulose kraft através da respirometria. In: ABTCP-Zellcheming - 40º Congresso e exposição internacional de celulose e papel, São Paulo-SP.

SINPACEL., 2010. Sindicato das Indústrias de Papel e Celulose do Paraná. Notícias. Disponível em: <http://www.sinpacel.org.br>. Acesso em: 22 set. 2010.

SCHNEIDER, E. E., 2010. Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização acoplada a carvão ativado granular com biofilme – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE.

TAVARES, C.R.G., SANT'ANNA Jr., G. L., CAPDEVILLE, B., 1995, "The effect of air superficial velocity on biofilm Accumulation in a three-phase fluidized-bed reactor", *Water Research*, v. 29, n.10, pp. 2293-2298.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITÄVAARA, M., 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, 72, 169 – 183.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F., 2001. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Biosource Technology*, 77, 275 – 286.

VAZZOLÉR, R. F., 1989. *Microbiologia de Lodos Ativados*. São Paulo: CETESB.

VILLAMAR C. A.; JARPA M.; DECAP J.; VIDAL G., 2009. Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. *Wat. Sci. Technol.* 59: 507-514.

VENDRAMEL, S. M. R., 2009. Nitrificação de efluente industrial em reator de leito móvel com biofilme: efeito da salinidade. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VEOLIA., 2008. Presentation on the AnoxKaldnes fixed film biological process and its applications to refinery wastewater treatment. Palestra apresentada na *Petrobras Veolia Meeting*, Rio de Janeiro, RJ.

VON SPERLING, M., 2006. Lagoas de estabilização: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. DESA-UFMG, 134p.

WONG, S. S.; TENG, T. T.; AHMAD, A. L.; ZUHAIRI, A.; NAJAFPOUR, G., 2006. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *Journal of Hazardous Materials, B* 135, 378 – 388.

WU, J.; XIAO, Y. Z.; YU, H. Q., 2005. Degradation of lignin in pulp mill wastewaters by white-rot fungi on biofilm. *Bioresource Technology*, 96, 1357 – 1363.

XAVIER, C.R., 2006. Influencia de la tecnología de tratamiento en la eliminación de fitoesteroles contenidos en efluentes de celulosa kraft y en la toxicidad de estos compuestos en organismos acuáticos. Tese de Doutorado, Centro de Ciências Ambientais – EULA – Chile, Universidade de Concepción – Chile.

XAVIER C.R.; MOSQUERA-CORRAL A.; BECERRA J.; HERNÁNDEZ V.; VIDAL G., 2009. Activated sludge versus aerated lagoon treatment of kraft mill effluents containing β -sitosterol and stigmasterol. *J. Env. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Env. Eng.* 44: 327-335.

XAVIER, C.R.; OÑATE, E.; MONDACA, A. M.; CAMPOS, L. J.; VIDAL, G., 2011. Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. *Interciencia*, 36, 412 – 416.